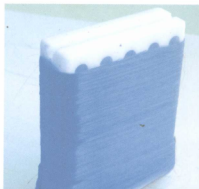


“十一五”国家重点图书出版规划



应用生物技术大系

Comprehensive Series of Applied Biotechnology



# 木材液化物碳纤维的 制备、结构和性能

马晓军 赵广杰 著

Preparation, Structure and Performance of  
Carbon Fibers from Liquefied Wood

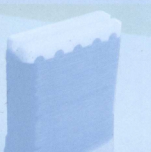
351  
53



科学出版社

www.sciencep.com

(TB-0271.0101)



应用  
生物  
技术  
大系  
Comprehensive Series of Applied Biotechnology

现代生物工程

工业蛋白质组学——在生物技术和制药中的应用

益生乳酸细菌——分子生物学及生物技术

微生物肥料的生物学及生产技术

临床蛋白质组学

肠道微生态制剂与消化道疾病的防治

木材液化物碳纤维的制备、结构和性能



生物分社

联系电话: 010-64012501

<http://www.lifescience.com.cn>

e-mail: [lifescience@mail.sciencep.com](mailto:lifescience@mail.sciencep.com)

销售分类建议: 林学

ISBN 978-7-03-022509-2



9 787030 225092 >

定价: 38.00 元



应用生物技术大系

# 木材液化物碳纤维的制备、 结构和性能

Preparation, Structure and Performance of  
Carbon Fibers from Liquefied Wood

马晓军 赵广杰 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

碳纤维是先进复合材料中最重要的增强材料,是进入 21 世纪的最具诱惑的纤维增强材料。随着化石资源的日益短缺和环境的不断恶化,研究碳纤维化石原料的可替代资源显得非常重要。木材液化物作为化石资源的新型替代品而备受关注。经过国内外研究者近几年的不懈努力,以木材液化物为原料的碳纤维材料取得了重大进展。本书在参阅大量国内外文献和专利的基础上,结合作者几年来生物质碳纤维研究工作的成果,全面介绍和论述了木材液化物纺丝液、原丝及其碳纤维材料的制备工艺和方法、反应机理、微观结构和性能,有助于开拓木材等生物质资源的综合利用和深入开发研究。

本书适合从事木材科学、碳素纤维、林产化工、轻化工程、环境工程及生物质资源综合利用等科研人员、工程技术人员、高校师生以及管理人员阅读与参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

木材液化物碳纤维的制备、结构和性能/马晓军,赵广杰著. —北京:科学出版社, 2008

(应用生物技术大系)

ISBN 978-7-03-022509-2

I. 木… II. ①马… ②赵… III. 木材-碳纤维 IV. TQ351

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 102904 号

责任编辑:李秀伟 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

涿州印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2008 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 8 月第一次印刷 印张:6

印数:1—1 500 字数:135 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 作者简介

**马晓军** 1975年12月生。1998年在西北林学院获木材科学与工程专业学士学位;2001年在西北农林科技大学获木材科学与技术硕士学位;2007年在北京林业大学获木材科学与技术专业博士学位。现任天津科技大学副教授,天津科技大学木材科学与工程系主任,中国林学会木材工业分会理事。主要从事木材物理、生物质复合材料的研究工作。曾参加“十一五”林业科技支撑计划项目、国家自然科学基金、948引进技术项目、天津市自然科学基金等课题的研究工作。在美国 *Wood and Fiber Science*、韩国 *Fibers and Polymers* 等国内外期刊上发表学术论文20余篇,其中被SCI、EI收录6篇。申请国家发明专利5项。曾获教育部主办的“2006年全国博士生学术论坛”优秀论文三等奖2项,中国复合材料学会2007年主办的“首届全国青年复合材料学术论坛”优秀论文一等奖1项。

## 作者简介

**赵广杰** 1953年2月生。现任北京林业大学木材学教授,博士生导师,北京林业大学材料学院院长,北京林业大学木材科学与技术带头人,北京林业大学学术委员会委员,北京林业大学学位委员会委员。国务院学位委员会学科评议组成员,中国林学会木材工业学会副主任委员,中国林学会木材科学学会副理事长,中国复合材料学会理事,世界木材工程会议(World Conference on Timber Engineering)组织委员会委员,国家科技进步奖评审委员,国家林业局科技进步奖评审委员,国家自然科学基金评审委员。

主持完成了教育部、林业部重点课题,“九五”、“十五”攻关、948引进技术项目、863计划项目、国家自然科学基金课题等研究10余项。获得国家教委科技进步二等奖1项,北京市科技进步二等奖1项。在德国 *Holzforechung*、美国 *Wood and Fiber Science*、日本《木材学会志》等国内外杂志上发表学术论文70余篇,被SCI、EI、CAB、IPST等收录40余篇。出版专著1部。指导曹金珍博士论文《吸着解吸过程中木材与水分之间相互作用》入选2003年度全国百篇优秀博士学位论文。获得宝钢优秀教师奖1次,北京市优秀教师奖1次,北京林业大学优秀共产党员称号1次、教书三育人优秀教师奖励1次。

## 前 言

碳纤维材料具有高拉伸强度、高拉伸模量、耐高温、耐腐蚀、低热膨胀、自润滑和生体相容性好等特殊性能,是理想的耐烧蚀、结构和功能性复合材料组元,成为开发各种先进复合材料不可缺少的原料,已广泛用于航天、航空、能源、交通、石油、化工、化肥、农药、纺织机械、建筑材料、环境工程、电子工程、医疗器械、文体器材和劳动保护等领域。目前,世界碳纤维材料的原料主要依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。但是,随着人们环保意识的增强以及化石资源的逐渐枯竭,碳纤维的供给与需求的日趋紧张。为缓解原料短缺而造成的碳纤维价格上涨,研究和发展利用可再生资源替代化石资源制备碳纤维意义重大。

木材资源丰富且可再生,是天然高分子聚合物。自 20 世纪 40 年代以来,以日本、美国为主的发达国家就已开始研究利用木材组分为制备碳纤维的原料,并且成功制备出木素基碳纤维和纤维素基碳纤维。但是由于木材的难溶性,利用木材组分制备碳纤维的前提需要将纤维素及木质素分离出来,这导致制备工艺复杂,生产成本高,分解过程对环境产生污染,资源浪费严重,而且碳纤维的得率和抗拉强度低,这些制约了木质碳纤维材料的发展。

木材液化技术的出现为木材资源的综合利用提供了新的发展方向。通过液化,固态木材几乎完全被分离成具有一定流动性的活性液态小分子。液化木材不仅实现了木材的全利用,而且已经成为化石资源的可替代原料。目前,木材液化产物主要用于代替部分苯酚合成工业用胶粘剂,产品的附加值较低。为此,我们的研究以可再生的木材为原料,通过系统地研究其苯酚液化物纺丝液的合成工艺、原丝及其碳纤维的制备工艺,成功地制备出了木材苯酚液化物碳纤维;并且对木材苯酚液化物纺丝液及其原丝的形态特征、分子结构转变过程及热

学性能进行了分析和讨论;探讨了不同炭化温度下木材苯酚液化物碳纤维的微结构变化、石墨微晶的形成、石墨化转化程度以及材料的比表面积及孔隙结构与分布情况。由于“十一五”期间,国家将重点扶持以木材为主的林业生物质能源与材料高新技术产业的发展,提高林业资源的综合利用水平和产业附加值。因此,该项研究不但可以实现碳纤维原料的可持续利用,而且降低了碳纤维的生产成本,同时也为其他林业生物质资源的高效利用提供了新途径,这必将在环境保护和资源储备等方面具有十分重要的意义。

本书反映了木质生物质原料制备碳纤维材料的最新研究成果,特别是在木材液化物碳纤维的制备工艺方面独具特色,研究内容新颖,必将促进我国生物质液化物碳纤维的不断发展和深入研究。

我们的研究得到了国家自然科学基金(项目名称“木材苯酚液化生成物碳素纤维化材料的制备” NO. 30471351)、“十一五”科技支撑计划子项目(项目名称“生物质原料制备木材用胶粘剂” NO. 2006BAD01B0905),以及国家林业局 948 引进技术项目(项目名称“木材剩余物溶液化产物制备碳纤维的炭化技术引进” NO. 2008-4-71)的资助。同时得到北京林业大学的曹金珍教授、张求慧副教授和张晓燕副教授的帮助,在此一并表示感谢!

作者

2008. 5

# 目 录

## 前言

第一章 绪论	(1)
第一节 碳纤维及其应用	(1)
一、引言	(1)
二、碳纤维的发展概况	(1)
三、碳纤维及其制品的应用	(2)
第二节 木质基人造丝碳纤维的研究现状	(4)
一、木质基人造丝碳纤维的种类	(5)
二、木质基人造丝碳纤维的研究概况	(6)
第三节 木材液化物及制备碳纤维材料构想	(10)
一、木材液化及其产物	(10)
二、木材液化产物制备碳纤维材料的技术路线	(11)
第二章 木材液化物碳纤维纺丝液的合成	(14)
第一节 绪言	(14)
第二节 纺丝液合成工艺及其对原丝性能的影响	(15)
一、纺丝液合成工艺	(15)
二、纺丝液合成因素对原丝性能的影响	(16)
三、木材液化物纺丝液的最佳合成工艺条件	(23)
第三节 木材液化物纺丝液的红外光谱研究	(24)
第三章 木材液化物碳纤维原丝的纺制及固化	(26)
第一节 绪言	(26)
第二节 纺丝、固化工艺因素对原丝性能的影响	(28)
一、收丝辊转速对原丝性能的影响	(28)
二、固化液中盐酸浓度对原丝性能的影响	(29)
三、固化时间对原丝性能的影响	(31)
四、固化升温速率对原丝性能的影响	(32)
第三节 木材液化物碳纤维原丝的最佳制备工艺	(34)
一、正交试验的因素水平及试验方案设计	(34)

二、正交试验结果分析	(35)
三、验证试验结果分析	(38)
<b>第四章 木材液化物碳纤维原丝的结构及热力学性质</b>	<b>(39)</b>
第一节 绪言	(39)
第二节 木材液化物碳纤维原丝的形态特征	(40)
第三节 木材液化物碳纤维原丝的结构研究	(42)
一、固化时间对木材液化物原丝结构的影响	(42)
二、木材液化物、纺丝液、原丝的结构研究	(43)
第四节 木材液化物碳纤维原丝的热力学性质	(46)
一、木材液化物、纺丝液、原丝的 TG 图谱	(46)
二、木材液化物原丝的 DSC 图谱	(49)
三、木材液化物原丝热解反应动力学	(50)
<b>第五章 炭化工艺因素对木材液化物碳纤维性能的影响</b>	<b>(52)</b>
第一节 绪言	(52)
第二节 炭化工艺因素对碳纤维性能的影响	(53)
一、试验方法	(53)
二、炭化温度对碳纤维性能的影响	(53)
三、升温速率对碳纤维性能的影响	(55)
四、炭化时间对碳纤维性能的影响	(57)
五、原丝及其碳纤维性能比较	(58)
<b>第六章 木材液化物碳纤维的微结构及表面性质</b>	<b>(61)</b>
第一节 绪言	(61)
第二节 木材液化物碳纤维的形态特征	(62)
第三节 木材液化物碳纤维的 XRD 研究	(64)
第四节 木材液化物碳纤维的拉曼光谱研究	(69)
一、不同炭化温度木材液化物碳纤维的拉曼光谱分析	(70)
二、不同苯酚/木材值碳纤维的拉曼光谱分析	(73)
第五节 木材液化物碳纤维的比表面积及孔隙分布	(74)
一、炭化温度对碳纤维比表面积的影响	(74)
二、炭化温度对碳纤维孔隙分布的影响	(75)
三、原料对碳纤维比表面积及孔径的影响	(77)
<b>主要参考文献</b>	<b>(78)</b>



# 第一章 绪 论

## 第一节 碳纤维及其应用

### 一、引 言

碳纤维是纤维状的碳素材料,含碳量在 90% 以上。它是利用各种有机纤维在惰性气体中、高温状态下炭化而制得。碳纤维具有十分优异的力学性能,是目前已大量生产的高性能纤维中具有最高比强度和最高比模量的纤维,特别是在 2000 °C 以上的高温惰性环境中,炭材料是唯一强度不下降的物质,是其他主要结构材料(金属及其合金)所无法比拟的。除了优异的力学性能外,碳纤维还兼具其他多种优良性能,如低密度、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦、抗疲劳、震动衰减性高、电及热传导性高、热膨胀系数低、X 射线穿透性高,非磁体但有电磁屏蔽性等。

作为高性能纤维的一种,碳纤维既有炭材料的固有特性,又兼有纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料。碳纤维已在军事及民用工业的各个领域得到了广泛应用,从航天、航空、汽车、电子、机械、化工、轻纺等民用工业到运动器材和休闲用品等。因此,碳纤维被认为是高科技领域中新型工业材料的典型代表,为世人所瞩目。碳纤维产业在发达国家支柱产业升级乃至国民经济整体素质提高方面发挥着非常重要的作用,对我国产业结构的调整和传统材料的更新换代也有重要意义,对国防军工和国民经济有举足轻重的影响。

### 二、碳纤维的发展概况

早在 1850 年英国人 Swon 就用棉、竹等天然纤维制造碳纤维,主要用于灯泡的灯丝,从而成为研制碳纤维的先驱。1879 年以纤维素为前驱体制成的碳纤维最早实现商业化生产。20 世纪 50 年代,随着冷战时代的开始以及航空、航天和军事工业的迅猛发展,材料专家和科技工作者积极寻求具有高比强度、高比模量、耐高温和热膨胀系数小等性能的新材料,使碳纤维及其复合材料的研究引起

各国的极大关注(沈曾民,2003;贺福等,1998)。

1960年,美国联合碳化物公司(UCC)主要研究黏胶丝束和织物用作热腐蚀性气体或液体颗粒过滤器的高温隔热材料和活性碳纤维原料。1963年UCC开始商业化生产并制造出了连续化黏胶碳纤维,1964年该公司将黏胶碳丝经2800℃以上高温热牵伸,于1965年获得高模黏胶基石墨纤维,最早产品型号为Thournel 25,随后出现系列产品;另外,美国Hitco公司也生产黏胶基碳纤维,其牌号命名为HMG系列。20世纪60年代,高性能黏胶基碳纤维主要用于耐烧蚀隔热材料,随后用于结构件的树脂基复合材料的增强体(贺福等,1999;顾伟等,1996)。

1962年,日本炭公司在进藤研究聚丙烯腈纤维炭化工作的基础上,以聚丙烯腈纤维为原料,经预氧化、炭化制成了通用级碳纤维,其装置的规模仅为6t/年。1964年,英国皇家航空研究所(RAE)的Watt等发现聚丙烯腈纤维在预氧化时施加张力可使碳纤维的力学性能得到明显提高。在此基础上,1969年,英国Courtaulds公司和日本炭公司分别建成了由聚丙烯腈纤维得到高性能碳纤维的工业装置。1970年,日本东丽公司与美国联合碳化物公司交换了原丝生产及炭化技术。东丽公司与东邦人造丝公司于1971年相继参与聚丙烯腈基碳纤维的生产,并形成了一定的生产规模(董雪梅等,2003;Blumberg *et al.*, 2000;Watt,1966)。

与此同时,1965年,日本群马大学的大谷杉郎研制沥青基碳纤维并获得成功。从此,沥青成为生产碳纤维的新原料,成为目前碳纤维领域中仅次于PAN基的第二大原料路线。大谷杉郎开始用聚氯乙烯(PVC),在惰性气体保护下加热到400℃,然后将所制PVC沥青进行熔融纺丝;之后在空气中加热到260℃;进行不熔化处理,即预氧化,再经炭化等一系列处理后得到沥青基碳纤维。目前,熔纺沥青多用煤焦油沥青、石油沥青或合成沥青。1970年,日本吴羽化学工业公司生产的通用级沥青基碳纤维上市,至今该公司仍在规模化生产。1975年,美国联合碳化物公司开始生产高性能中间相沥青基碳纤维“Thornel-P”,年产量237t(马运志,2006;张家杰,2005;宋怀河等,1999;李明伟等,1998)。

至此,碳纤维逐渐形成了黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维和聚丙烯腈基碳纤维的三大原料体系。除此之外,研究者对以酚醛树脂、木质素、聚乙烯、聚酰胺等为原料的碳纤维也做了较深入的研究,并取得了一些具有价值的成果。

### 三、碳纤维及其制品的应用

20世纪60年代碳纤维首先用于宇航耐烧蚀材料;1973年用于体育器械,

1975 年用于军用飞机,1978 年用于民航机;80 年代,碳纤维从军用到民用几乎涉及整个工业部门。碳纤维很少直接应用,大多是经深加工后制成中间产物或复合材料使用。碳纤维及其深加工制品中主要产品是 CFRP 和 CFRTTP 以及碳纤维纸、碳纤维粒料(马运志,2006;张家杰,2005;黎小平等,2005;赵稼祥,2001,2003;贺福,1995,2004;王茂章等,1984)。

### 1. 宇航领域

在宇航领域,由于其重量轻、刚性、尺寸稳定性和导热性好,高模量碳纤维很早便应用于人造卫星上。碳纤维在宇航上的应用主要在固体火箭发动机壳体 and 喷管上。2002 年,在宇航领域中碳纤维的需求量大约是 4000 t,其应用分布:北美为 2500 t,所占比例高达 62.5%;欧洲和亚洲分别为 1260 t 和 240 t,分别占 31.5%和 6%。

### 2. 土木建筑领域

随着碳纤维成本的降低与复合材料制造技术的发展,土木建筑领域成为碳纤维复合材料应用的新市场。利用碳纤维复合材料棒材替代元钢,利用碳纤维复合材料层板加固或修复桥梁及建筑物及利用碳纤维增强混凝土等将会有很大的发展。目前碳纤维在土木建筑领域的应用主要是:复合材料棒材、纤维增强胶接层板、碳纤维增强混凝土、碳纤维复合材料片等。

### 3. 工业领域

近几年来,碳纤维在宇航领域中的应用萎缩,在工业应用的市场不断看好。与宇航和体育休闲用品相比,工业应用对于碳纤维的需求在不断增长。基础设施、油气开采、压力容器、复合材料辊子、航海构件等应用不断开发,使碳纤维在这个领域的应用持续增长。欧洲和日本在这方面的开发处于领先地位,因此,用于工业应用碳纤维的需求量欧洲最大,亚洲其次。据报道,制备注射和模压用的粒料消耗的碳纤维高达 2700 t,主要用于生产手机、计算机、办公设施等,在电磁屏蔽和静电消散方面的应用也不断增长。

### 4. 交通运输领域

在交通领域,碳纤维扩大应用的最大希望在于汽车业。国外的各大主要汽车厂家,均竞相开发碳纤维复合材料(CFRP)化的节能、环保和安全性汽车。新一代的汽车要求大大地降低能耗,最重要的措施之一就是减轻汽车质量,但用一般钢材是不可能实现的,因此采用复合材料是最有效的办法。设计表明,一辆典

型小车的碳纤维用量可以超过 113 kg,在这一领域仅仅为了满足北美的需求,碳纤维的需求量就达现有世界碳纤维总生产能力的 100 倍。因此,碳纤维复合材料用作汽车材料将具有广阔的发展前景。目前,碳纤维复合材料已获得应用或正在研究开发应用的领域主要包括:飞轮、压缩天然气贮罐、燃气透平部件、刹车装置,其他部件如蓄电池、活塞、传动轴、弹翼、大梁等。在载重汽车上使用碳纤维复合材料后,每辆可降低质量 200 kg 左右。

## 5. 能源领域

目前,电阻率在  $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  的碳纤维纸属高性能碳纤维纸,通常称之为高导电率碳纤维纸,在新能源和电化学领域正在广泛推广应用。科学家经过多种探索,确认高性能碳纤维纸能满足绿色能源——燃料电池的要求,而且和原炭材料电极相比,还有体积小、质量轻、效率高等优点。现在,用高性能碳纤维纸制作质子交换膜——燃料电池(PEMFC)的气体扩散层电极材料,已经得到各燃料电池制造商的认同,从而得到更快发展。在能源和贮能方面,像在风力发电叶片、飞轮、电池等上的应用也不断扩大。

## 6. 体育休闲领域

亚洲用于生产体育休闲用品碳纤维的消耗量是世界上最高的。2002 年在体育休闲用品的 4990 t 碳纤维中,亚洲占首位达 3100 t,占 62.2%;其次是北美,为 1120 t,占 22.4%;欧洲最少,为 770 t,占 15.4%。在亚洲,特别是中国(包括台湾省)正越来越多地生产管状复合材料件,像高尔夫球杆和网球拍等,其他还包括箭杆、钓鱼竿、自行车架、船桨、滑雪工具、棒球棒、公路赛车、竞技墙等体育用品。

随着科技的发展,碳纤维的应用领域与日俱增,它们除了广泛应用于航空航天等高新技术领域,还可用在文体用品、纺织机械、医疗器械、生物工程、建筑材料、化工机械、运输车辆等方面。此外,在开发不用润滑油的轴承、齿轮、轴瓦、转轴、提升轮等运动频繁、负荷大的零件方面有很好的前景。

## 第二节 木质基人造丝碳纤维的研究现状

目前木质基人造丝碳纤维主要有三种:纤维素基碳纤维、木素基碳纤维和木质树脂基碳纤维。

## 一、木质基人造丝碳纤维的种类

### (一) 纤维素基碳纤维

纤维素基碳纤维主要是通过化学分离出木质材料中的主要成分纤维素,然后再对其进行溶液或熔融纺丝,将得到的纤丝热处理后炭化成碳纤维。根据纺丝后得到的纤维类型,目前,纤维素基碳纤维可以分为黏胶基碳纤维和 Lyocell 基碳纤维两种。

#### 1. 黏胶基碳纤维

黏胶基碳纤维主要是以纤维素为原料,从中提取出纯净的  $\alpha$ -纤维素,用烧碱、二硫化碳处理,得到橙黄色的纤维素黄原酸钠,再溶解在稀氢氧化钠溶液中,成为黏稠的纺丝原液,称为黏胶,将它经过滤化、熟化、脱色后进行湿法纺丝,其湿法纺丝用的凝固浴由硫酸、硫酸钠和硫酸锌组成,所得纤维素经水洗、脱硫、漂白、干燥后制备成黏胶纤维,然后在  $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$  低温热处理,再进行洗涤、干燥,在  $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温热处理(惰性气体保护)后即得黏胶基碳纤维,若再在  $<2500\text{ }^{\circ}\text{C}$  石墨化处理,所得纤维称黏胶基石墨纤维(贺福等,1999;顾伟等,1996;Varshavskii,1994;Kazakov *et al.*,1992)。

#### 2. Lyocell 基碳纤维

Lyocell 基碳纤维是近几年随着 Lyocell 纤维的研究而开发的新型纤维素基碳纤维,它是用杂环的有机溶剂 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物的水溶剂直接溶解纤维素制成纤维素溶液,再经凝固浴析出制成的纤维,由于其制备的纤维具有优异的结构性能,如:全皮层结构、圆形截面、高强度、高结晶度等,而且克服了传统黏胶纤维生产过程污染大、能耗大等缺点,被称为“生态纤维”或“绿色纤维”,再通过黏胶基碳纤维的制备工艺将制得的纤丝炭化成 Lyocell 基碳纤维(彭顺金,2004;Liu *et al.*,2001;Loubinoux *et al.*,1989)。

### (二) 木素基碳纤维

木素基碳纤维主要是利用从造纸等行业回收来的纸浆和废木材等,将它们研磨,水洗脱盐提纯后与混合剂和软化剂混溶配成纺丝液,熔融纺丝制成原丝,在水中或蒸气中牵伸、烘干的原丝在  $200\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下预氧化处理,接着在

1200~1400℃高温惰性气体保护下进行炭化处理而制成。常用的混合剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸二甲酯和聚乙烯氧化物等(吴长路,2002;贺福等,1998)。

### (三) 木质树脂基碳纤维

木质树脂基碳纤维是近年来随着木质材料液化技术的发展而出现的新型木质人造丝碳纤维,主要是将木质材料在酸性催化剂存在的条件下液化,液化产物可以制备成木基酚醛树脂,这种木基酚醛树脂可在熔融状态下纺制成纤丝,纤丝经过固化处理后可炭化成碳纤维(Okabe *et al.*, 2005; Yoshida *et al.*, 2005; Tsujimoto, 1984)。

## 二、木质基人造丝碳纤维的研究概况

### (一) 纤维素基碳纤维

#### 1. 黏胶基碳纤维

黏胶基碳纤维是碳纤维研究和应用最早的。20世纪50年代初,美国帕斯空军基地最先开始研制黏胶基碳纤维,最早上市的商品化碳纤维 Thournel 25 就是美国联合碳化物公司(UCC)的黏胶基产品(贺福等,1999;顾伟等,1996; Varshavskii *et al.*, 1994; Kazakov *et al.*, 1992)。由于黏胶基碳纤维的原丝制备属国家机密,因此国外相关报道较少。我国碳纤维研究工作者在近些年对黏胶基碳纤维的研究取得了非常大的成果,主要集中在原丝的制备及其性能的提高和后期的表面处理等方面。

王依民等(1996)通过观察和分析黏胶基碳纤维原丝及碳纤维发现,原丝形态对所得碳纤维有很大影响,特别是原丝形态结构的均匀性,如微孔、微裂隙等对碳纤维质量有很大的直接影响。

邓靖平(2004)探讨了工艺条件对黏胶原丝强度、伸长及化学物残留量的影响。实验表明,适当降低原丝的强度对其柔性指标有显著的影响。采用图像分析仪研究了不同纤度原丝的截面形态,并对截面面积、周长、圆度、直径进行了定量分析、比较,同时发现单丝细分特化有利于改善原丝的截面形态。

李新莲等(2004)从原丝、水分、添加剂、升温速率、拉伸条件等多个方面分析了对制备黏胶基碳纤维的碳收率和性能的影响,结果发现,黏胶丝的质量对黏胶基碳纤维的强度的影响是至关重要的,原丝直径不均率值小,截面形状近似圆

形、纤度小、强度离散系数值小,将易于制得高强度的碳纤维。

韩风等(2001)通过电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维的界面黏结性能进行了研究,结果发现,电化学处理后,碳纤维表面的润湿性大大改善,碳纤维与树脂的黏结程度提高至原来的 140%~160%;研究还发现,不同种类的电解质电化学处理后,对碳纤维表面的润湿性及其拔出强度的影响不同, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  处理的碳纤维的润湿性和拔出强度最好, $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理的润湿性较 NaOH 的好,但拔出强度却不如用 NaOH 处理的高。拔出强度越高,其断裂的模式趋向于单剪切断裂,拔出强度降低,其断裂变为多剪切断裂甚至为粉碎性断裂。

黄强等(2002)研究了电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维热稳定性的影响,未经表面处理的碳纤维在复合材料中的最高使用温度大约为 300℃,而表面处理的黏胶基碳纤维在复合材料中的最高使用温度却下降了;房宽峻等(1984)研究了电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维表面分子结构的影响,增加电流密度,可以增加电化学氧化后碳纤维表面羟基、羧基和含氧基团的数量,而羰基的数量却减少。同时对碳纤维微结构的影响研究,电化学氧化可以使碳纤维的微结构均匀化,消除了结构缺陷,并引入大量的 OH、CO、COO、COC 等含氧官能团。

马恒怡等(2003)采用 $^{60}\text{Co}$ 射线辐射接枝方法对黏胶基碳纤维进行表面改性,研究发现,环氧/丙酮溶液体系是碳纤维辐射接枝改性的理想溶液,在此溶液中辐射,当吸收剂量大于 0.1 Gy 时,纤维表面的接枝率为 4.2%,复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高了 20%以上。在合适的吸收剂量下辐射可提高碳纤维的抗拉强度;接枝后纤维表面粗糙度明显增大,与树脂的机械嵌合作用增强。

## 2. Lyocell 基碳纤维

最初 Lyocell 纤维的研究和应用几乎均限于服装领域,利用 Lyocell 纤维制备碳纤维的研究目前只有我国的东华大学做过专门研究(Wu *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 2003)。东华大学的张慧慧等(2003)研究认为碳纤维用 Lyocell 原丝要求强度高,所以生产碳纤维用 Lyocell 原丝的纤维素原料的聚合度要比较大,但为了提高加工性能,分子质量分布不宜过窄,这样才能生产出高性能的碳纤维用的 Lyocell 原丝。为此,可以考虑在分子质量高、分布窄的原料中混入分子质量中等偏高的纤维素,以利于提高浆液的可纺性及纤维的强度。同时,为了提高 Lyocell 基碳纤维的碳得率及其力学性能,张慧慧等(2004)制备了不同含量炭黑填充的 Lyocell 纤维用作碳纤维原丝。通过 WAXD、TGA、

SEM、强度仪等分析了试样的结构与性能。结果发现,炭黑填充的 Lyocell 纤维仍然具有纤维素 II 晶型的结构,同时还保留了炭黑的特征衍射峰;TGA 表明该纤维热稳定性不变,添加质量分数为 10% 和 30% 炭黑的 Lyocell 纤维在 1000 °C 时的碳得率可分别提高 4.4% 和 17.1%;SEM 显示该纤维表面光滑且截面为圆形,符合优质碳纤维原丝的要求;炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维的 WAXD 图谱与一般 Lyocell 基碳纤维图谱不同。选择质量分数为 10% 的炭黑添加量制备出的 Lyocell 基碳纤维,其强度和模量分别比未填充炭黑的 Lyocell 基碳纤维提高 22% 和 42%,已制备出强度和模量分别为 0.8 GPa 和 70 GPa 的含炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维。

此外,彭顺金等(2004, 2002a, 2002b)采用天然高相对分子质量纤维素为原料,制备了高强度、高模量的 Lyocell 纤维,并用此作为碳纤维原丝,成功制得了强度优于黏胶基碳纤维的 Lyocell 基碳纤维。同时,研究发现,高相对分子质量纤维素溶解的静溶胀时间和温度对其溶解有明显的影响;纺丝过程中,大的气隙长度对提高纤维的性能有利;随着凝固浴中 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)的浓度增加,纤维的强度和模量增加,当其在凝固浴中的质量分数达到 10% 时,强度模量最大,浓度继续增加,纤维的力学性能开始下降;拉伸比增加, Lyocell 纤维的强度模量增加,当拉伸比大于 3.0 时,纤维的性能略有下降。彭顺金等(2002a)还运用灰色系统方法对新型纤维素原丝 Lyocell 纤维的性能与碳纤维强度之间的关系进行了关联分析,结果表明: Lyocell 纤维的强度、纤度和断裂强力对碳纤维的强度有很大的影响,而对伸长和模量的影响较小。

## (二) 木素基碳纤维

木素基碳纤维最先是由日本群岛大学的大谷教授在昭和四十二年(1967 年)开发出来的。最初使用的木质素都是造纸中得到的硫代木质素(KP 木质素)和木质素磺酸盐(SP 木质素),木质素在制备碳纤维过程中稳定性差。后来出现了新的制备木质素的方法即蒸气爆破法:用高温、高压的饱和蒸气水将木材进行蒸煮后,爆碎木材分离出纤维素、半纤维素从而获得具有稳定的反应活性的木质素单体。Sudo 等(1992)用蒸气爆破法获得桦木木素,以 NaOH 为催化剂对其进行加氢处理后,通过纺丝、硬化及炭化制成抗拉强度最高达到 890 MPa 木素基碳纤维。白石信夫(1986)对蒸气爆破法与利用木质素和苯酚加热后得到具有流动性的苯酚木质素制备的碳纤维进行了比较,苯酚法比蒸气爆破法在制备碳纤维方面更经济、有利。



Kubo 等(1998)通过先去除针叶材醋酸木素(SAL)中的不溶性高分子大基团,并将剩余的醋酸木素部分的挥发性物质在进行热处理后熔融纺丝,纤丝直接进行炭化获得碳纤维。由于在炭化前未对纤丝进行热稳定处理,降低了碳纤维产品的成本。Kadla 等(2002)在研究木素基碳纤维的制备过程中发现,木素与聚乙烯混合后有利于其纺丝,而且可以制备出抗拉强度在 400~550 MPa,弹性模量在 30~60 GPa 之间的碳纤维。但人们同时发现,如果聚乙烯的含量超过 5%,木素与聚乙烯混合物的稳定性较差。

对木素基碳纤维前驱体的化学结构与天然木素的研究发现,两者之间存有很大的区别,主要是先驱体木素中的脂肪族官能团已不存在。在研究木素基碳纤维的过程中,Kubo 和 Kadla 等都发现,碳纤维的抗拉强度和弹性模量随纤丝直径的减小而增加的特性,这也与 PAN 基和沥青基碳纤维的研究结果相同(Kadla *et al.*, 2002; Kubo *et al.*, 1998)。

### (三) 木质树脂基碳纤维

木质树脂基碳纤维的研究是近些年才开展起来的,国内未曾有过此方面的报道。最早是日本的 Tsujimoto(1984)于 1984 年将乙酰化木材溶于苯酚,加入固化剂,加热可生成具有较好拉丝性的树脂化溶液,以 100 m/min 的速度拉丝后并以一定速率加热使其硬化,这些纤丝在电加热炉中以 5.5 °C/min 速率加热直至最高为 900 °C,完成炭化,可获得满意的碳纤维。按日本工业标准 JIS-R7601 测定其抗拉强度为 1 GPa,与通用的沥青碳纤维相当。用同样的方法,也可由未经改性的木材制备出抗拉强度达 1.2 GPa 的碳纤维。

为研究木材树脂制备碳纤维,Yoshida 等(2005)以淀粉作为木材的替代模型,用淀粉与苯酚的重量比 1:3 的混合物在硫酸催化剂下于 150 °C 液化 30 min,液化物被加入甲醛后制备成生物质酚醛树脂,该树脂纺丝后浸泡在 HCHO 的酸性溶液中于 95 °C 保持 24 h 使纤维固化,中和、水洗后烘干,在 N<sub>2</sub> 气中 900 °C 炭化 1 h 得到生物质酚醛基碳纤维。研究发现,合成的树脂与商业的树脂在微观结构方面没有区别,但是由于在树脂的制备中加入了 MgO 中和剂而影响了其纺丝性和生成的碳纤维的机械性能。

Okabe 等(2005)用咪唑代替 MgO 与废旧木材用上述方法生成木材酚醛树脂,该树脂被溶解在甲醇中,然后在 105 °C 喷射成几百纳米到 7 μm 的小颗粒,利用“聚合物混合方法”将这些颗粒分散到高浓度聚乙烯的甲苯溶液,然后在 60 °C 蒸馏出甲苯,该混合体在 165~185 °C 的温度条件下熔融纺成纤丝,在 HCHO 的酸溶液中稳定化处理后,在 N<sub>2</sub> 中 1000 °C 炭化 1 h 制备成碳纤维。该

碳纤维在 800 ℃ 用水蒸气活化可以进一步被制成活性碳纤维。

而 Liu 等(2005)对木材先驱体人造丝纤维的高温热解产物进行了研究,发现该纤维在 300~350 ℃ 范围内快速降解,随后直到 800 ℃,纤维的降解和重量流失的速度都基本维持在一个恒定的速度。木材人造丝纤维与其他纤维素材料的热降解动力学相似,其高温分解产物以水为主,其次是 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>,这些为研究木材先驱体人造丝纤维的炭化机理和方法提供了依据。

### 第三节 木材液化物及制备碳纤维材料构想

#### 一、木材液化及其产物

##### (一) 木材液化

木材液化技术始于 1925 年,主要是指在某些有机物或催化剂的存在以及加压或常压条件下,将木材转化为液体的热化学过程。通过液化方式可以将固态木材大分子降解成具有反应活性的液态小分子,从而使木材转化为醇类、可燃性油或其他带有特定官能团的化合物,成为燃料或化工原料被使用(余权英,1996)。

当前木材液化方法主要分为两种,一种为在酚存在下,以酸为催化剂的中温反应,或无催化剂的高温液化;另一种为在多元醇存在下,以酸为催化剂的木材液化。根据木材液化方法的不同,产物结构与用途也不同。木材酚解产物可用于制备酚醛树脂和环氧树脂,醇解产物可用于制备聚氨酯材料(揭淑俊等,2005;谢涛等,2004;张求慧等,2003)。

##### (二) 木材苯酚液化及其产物特性

木材苯酚液化分为催化剂和无催化剂两种。无催化剂下的木材苯酚液化要求的温度较高,能源消耗大,因此当前较为常用的方法是在酸性催化剂条件下的木材苯酚液化。在苯酚液化木材体系中,木素最容易液化,其次是半纤维素,而纤维素是最难液化的。由于酚化木材的结合酚量越大,反应生成物的物理力学性能越好,因此液化产物中结合酚和残渣率被作为液化程度和效果好坏的重要指标。

研究发现,纤维素的苯酚液化产物为 5-羟甲基糠醛(HMF)、低聚糖和葡萄糖等;木质素的苯酚液化产物主要是松柏醇和愈创木酚以及酚化物。这样,苯酚液化木材中含有大量的酚化物和少量未反应的苯酚,只要加入甲醛或六次甲基

四胺等就可以生成线型酚醛树脂(Novolak)。在酸性催化剂下苯酚液化木材制取的 Novolak 树脂,黏度比常规合成的 Novolak 树脂高一个数量级,其表观热流动温度也高于 Novolak 的热流动温度。对生成的木材基线型酚醛树脂的剪切应力( $\tau$ )与剪切速率( $v$ )的关系研究表明,苯酚化木材树脂熔体是剪切稀化流体。酚化木材的固化行为依赖于结合苯酚的数量,结合苯酚在 80%以上时与常规树脂相似,其机械性能也随着结合苯酚的数量增加而提高;结合苯酚高于 100%时,其弹性模量(MOE)与常规树脂相当。同时,由于 Novolak 树脂在熔融状态具有一定的拉丝性,可用于纺制酚醛纤维,因此木材苯酚液化产物生成的线型酚醛树脂完全可以用于制备纺丝液(张求慧等,2003,2004;Lin *et al.*,1995;Alma *et al.*,1995a,1995b;Pu *et al.*,1993;Morita *et al.*,1990)。

## 二、木材液化产物制备碳纤维材料的技术路线

碳纤维既有炭材料的固有特性,又兼备纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料,已在军事及民用工业的各个领域取得广泛应用。据估计,2006 年全球碳纤维需求量将达到 2.5 万 t/年,2010 年全球碳纤维需求量则达到 3.2 万 t/年,全球碳纤维市场正以平均每年两位数的速度快速增长,同时碳纤维的价格也由 10 万元/t 上涨到 60 万~80 万元/t。由于我国碳纤维的生产和研究尚处于起步阶段,国内碳纤维生产能力仅占世界高性能碳纤维总产量的 0.4%左右,国内用量的 95%以上靠进口。面对发达国家对外实行技术封锁、国内原丝质量较差、生产技术及工艺设备落后等情况,发展和提升具有自主知识产权的碳纤维及其原丝的核心制造技术显得十分迫切。

目前,世界碳纤维的原材料主要依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。但是,到 21 世纪中叶,随着化石资源的日趋枯竭,尤其是在地下资源开采、制造、使用、废弃的全过程中将消耗大量能源,这将引发严重的地球生态环境污染。因此,人们不得不考虑寻找一种新的碳纤维原材料来代替化石资源材料。木材是天然生态环境材料,合理的采伐森林生产木材可以实现持续性利用森林资源。另一方面,我国每年木材工业产生没有得到充分利用的约 6000 万 t 的木材剩余物。研究表明,这些剩余物都可能作为碳纤维的原材料利用。如果能够实现木材剩余物经过加工、并且可以全部转化成木材碳纤维,这对于提高木质生物资源的高效利用,维护地球生态环境,碳纤维储备替代原材料资源,实现从依赖化石资源向太阳能型社会转变等方面都具有十分重要的意义。

木材资源丰富,且可实现持续性利用,其中含有丰富的纤维素和木质素,

两者都是碳纤维良好的原丝原料,而且大量废弃的木材和木材加工剩余物都可成为碳纤维原料来源,从而降低了生产成本。同时利用木材制备碳纤维可以提高木材的使用价值,拓宽木材应用领域。但由于木材是天然高分子聚合物,且难熔难溶,以前纤维素基碳纤维和木素基碳纤维都是通过化学方法将纤维素和木素从木材中分解出来,再纺丝、炭化制备成碳素纤维材料。这种制备工序复杂,生产成本低,分解中对环境产生污染,碳纤维的得碳率和抗拉强度低,而且也使得木材中的其他大量含碳分子被遗弃,限制了此类碳纤维材料的发展。

要降低木材前驱体碳纤维的生产成本,提高产品的性能,必须首先使木材具有可纺性,而只有把木材变成液体才能使木材具有可纺性。木材液化技术正好解决了这个难题。通过液化,固态木材被分离成具有活性的液态小分子,并且具有一定的流动性,这就使木材的可纺性得以实现。从木材苯酚液化及其产物的特性分析,可以说明木材苯酚液化产物可以用于制备碳纤维。基于这样的考虑,首先通过木材或化学修饰木材的苯酚液化物得到单离状态的细胞壁(主成分为纤维素、半纤维素和木素),然后加入硬化剂如六次甲基四胺,进行缩聚反应制备纺丝液,熔融纺丝后对纤维进行硬化和固化处理,再通过炭化最终得到木材液化产物的碳纤维材料,其工艺技术路线见图 1-1。

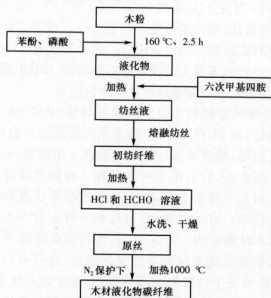


图 1-1 木材液化物碳纤维的制备工艺路线

Fig. 1-1 Preparing process of carbon fiber from liquefied wood

通过上述方法制备木材前驱体碳纤维时无须分离出木材的主成分,缩短了木材前驱体碳纤维制备工艺,降低生产成本,同时解决了以前制备碳纤维中只利用部分木材成分的问题,提高了木材的利用效率。木材液化产物碳纤维制备工艺简单,原料资源丰富,生产成本较低,具有广阔的市场前景;同时也提升了木材产品的价值,实现了木材产业的高效、高值的奋斗目标。但是由于木材液化物制备碳纤维的研究还处在起步阶段,尚有大量的研究工作需要去探索。

## 第二章 木材液化物碳纤维纺丝液的合成

### 第一节 绪 言

合成纺丝液是利用木材液化物制备碳纤维的前提和关键。研究发现,理想的纺丝原液应该具有一定相对分子质量,但黏度不能太高,即相对分子质量增加阶段的产物。这样,不仅可以保证纺丝的顺利进行,而且可以使初始纤维在后处理过程中能够充分交联,保证原丝的强度(郑爽,2000)。

国内外研究者对于各种原料的纺丝液的流变性能也进行了大量研究。杨庆(2006)等采用锥板式旋转黏度计法对醋酸纤维素/壳聚糖共混原液的流变性能进行测定。结果表明,醋酸纤维素/壳聚糖共混原液无第一牛顿区,为非牛顿流体。随着剪切速率的加大,原液呈现切力变稀现象。温度在较大剪切速率范围内影响着原液的黏度,黏度随温度的上升而下降,但在高剪切速率区间,温度的影响很小。总体来说,黏流活化能  $\Delta E_{\eta}$  随原液总固浓度的提高而降低,但在总固浓度为8%左右时出现了一个极大值。原液的结构化程度随体系温度上升、总固浓度下降而减小。杨庆等(2005)研究了壳聚糖/乙酸溶液与聚丙烯腈/硫氰酸钠溶液的共混性能。采用锥板式旋转黏度计法对壳聚糖/聚丙烯腈共混原液的流变性能进行了测定。测试结果表明,壳聚糖/乙酸溶液可以与聚丙烯腈/硫氰酸钠溶液以一定比例共混,形成均匀原液。壳聚糖/聚丙烯腈原液在全程流变过程中都呈现非牛顿性,非牛顿指数  $n$  小于1。随着剪切速率的加大,原液呈现切力变稀现象。温度在较大剪切速率范围内影响着原液的黏度,黏度随温度的上升而下降,但在高剪切速率区间,不同温度的流变曲线趋于一致,温度的影响很小。黏流活化能  $\Delta E_{\eta}$  随原液浓度的提高以及剪切速率的增大而降低。原液的结构化程度随体系温度上升,浓度下降而减小,因此适当加温有利于纺丝的顺利进行。林云周等(2006)研究了影响不同配比的胶原蛋白/聚乙烯醇共混纺丝原液流变性的因素,如原液的温度、浓度和交联剂用量对共混原液的非牛顿指数、结构黏度指数、零切黏度及黏流活化能等流变参数的影响。结果表明,各配比的胶原蛋白/聚乙烯醇共混纺丝原液均属非牛顿剪切变稀型流体,非牛顿指数  $n$  随原液温度的升高而增大,但随浓度和交联剂用量的增大而减小;结构黏度指数随温度的升高而减小,但随浓度和交联剂用量的增大而有所增大;黏流活化能

随原液中胶原蛋白比例的增加而增大,说明了共混原液的零切黏度对温度的敏感程度较高,这就要求纺丝过程须注意控制好共混原液的温度。

除此外,研究者们还对共混纺丝液以及纺丝液的合成工艺等也做了研究。但卫华等(2006)以胶原和壳聚糖为原料,按不同比例共混后制备复合医用纤维材料共混纺丝液。在一定条件下,将共混纺丝液干燥成膜,利用 FT-IR、DSC、透光率、动物试验等对其性能进行表征,通过对不同共混物的物理相容性、相互作用以及生物相容性等的比较研究,找到了最佳的共混体系和此体系的最佳配比为:胶原:壳聚糖为 20:80。曲健健等(2006)将猪皮中提取的保持天然结构的胶原与聚乙烯醇(PVA)复配后测定胶原-PVA 共混溶液的黏度和流变性能以及共混膜的力学性能。在此基础上,以硫酸钠为凝固剂,对胶原-PVA 共混溶液进行湿法纺丝,制备了胶原-PVA 复合纤维。结果表明,所提取的胶原相对分子质量大约为 30 万;胶原与 PVA 共混后,能使胶原的可纺性、机械强度等性能得到较大程度的改善,从而弥补了单一成分胶原材料的不足。张慧茹(2005)等测定高半纤维素和高  $\alpha$ -纤维素含量的两种浆粕在黏胶生产工艺和 Lyocell 生产工艺中纤维的得率,以及两种浆粕的动态流动性能。结果表明,浆粕中  $\alpha$ -纤维素含量在黏胶生产工艺中,决定着最终纤维产品的得率;但在 Lyocell 生产工艺中,却无必然联系,所以高半纤维素含量的浆粕适合于 Lyocell 工艺,且浆粕中的高半纤维素更有益于纺丝加工。

木材液化物具有独特的性质,其与传统的生物质纺丝液浆粕的调制有很大的差别,而且研究发现,合成条件对形成的纺丝液结构和性能影响较大。为了弄清合成条件对木材液化物纺丝液性能的影响,通过原料中苯酚/木材值、纺丝液合成剂的用量、合成温度、合成升温时间等对木材液化物纺丝液及其制备的原丝性能影响的研究,能够为寻找最佳的木材液化物纺丝液合成条件提供理论基础。

## 第二节 纺丝液合成工艺及其对原丝性能的影响

### 一、纺丝液合成工艺

#### (一) 材料与方法

杉木木粉(20~80 目,105℃干燥 12 h 以上);苯酚(分析纯),北京笃信精细制剂厂;磷酸(分析纯),北京化工厂;六次甲基四胺(分析纯),长春市化学试剂厂;盐酸,北京化工厂;甲醛,广东汕头市西陇化工厂。

## (二) 合成工艺

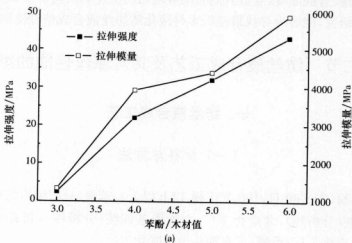
杉木木粉、苯酚按不同的苯酚/木材质量与 8% 的磷酸(按苯酚的质量分数)在 160 ℃ 进行液化反应,反应 2.5 h 后得到木材苯酚液化产物。将液化产物按设定量的合成剂六次甲基四胺(按液化产物的质量分数)加入反应管中,开动搅拌装置,按设定的升温时间从室温加热到设定的合成温度,反应 5 min 后可获得纺丝液。

制得的木材液化物的纺丝液加入纺丝机中,在一定的  $N_2$  压下,采用熔融纺丝工艺制备初生纤维。将制备的初生纤维立即浸入浓度为 12% 的盐酸和 18.5% 的甲醛的固化液中,95 ℃ 保温 2 h 进行固化处理后,水洗、干燥即可得到碳纤维原丝。

## 二、纺丝液合成因素对原丝性能的影响

### (一) 苯酚/木材的影响

张求慧等(2003,2004,2005)研究发现,随着液化时苯酚/木材值的增加,液化产物的残渣率明显降低,同时木材中的化学组分中的分子结构均发生了明显的酚化效应,产物中的不饱和键数量增加,活性增强,并且产物中的游离苯酚的数量也会随着苯酚/木材值的增加而增加。实验表明,随着液化时苯酚/木材值的增加,木材液化得越充分,液化产物中的残渣越少,同时液化产物的黏度也随之降低。





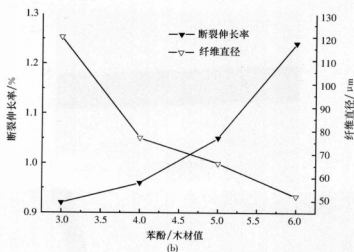


图 2-1 苯酚/木材值对原丝性能的影响

Fig. 2-1 Effect of the phenol/wood ratio on properties of precursors

从图 2-1(a)中可以看出:随着液化时苯酚/木材值的增加,原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率都逐渐增大,几乎呈线性增加。这主要是由于在相同的液化条件下,随着苯酚用量的增加,木材得到了较充分的液化,同时木材化学组分中的分子结构产生了较多的酚化效应,液化物体系活性较强。另外,液化产物中未反应完全的游离苯酚的含量也大大增加,这些都将导致随后合成纺丝液时,反应剂与液化物的反应数量增加,从而使制备的纤维能够在固化液中得到较完全的反应,这有利于提高纤维的强度和模量。

从拉伸强度和拉伸模量的数值变化可以看出图 2-1(b),苯酚/木材值从 3 增加到 4 时,原丝的拉伸强度和模量都增加显著,强度增加近 9 倍,模量也增加近 2 倍;苯酚/木材值超过 4 后,强度和模量的增加放慢,苯酚/木材值每增加 1,原丝的拉伸强度增加 50%,模量相对平均增加 17%。这主要是由于在相同的纺丝工艺下,用低的苯酚/木材值制备的液化物合成纺丝液的黏度很大,在熔融纺丝时,其纺丝液很难从喷丝孔中挤出,也很难在喷丝孔口形成理想的锥形结构,主要依靠  $N_2$  压从喷丝孔中挤出,因此其直径较大。从图 2-1 的纤维直径分布数据可以看出,苯酚/木材值为 3 时纺制的纤维平均直径为 120  $\mu m$ ,而苯酚/木材值为 6 时纤维平均直径只有 52  $\mu m$ 。在后期的固化处理过程中,固化液很难进入到直径较大纤维的内部,致使纤维内外固化程度不均匀,纤维强度较低,从而导致低苯酚/木材值合成的纺丝液纺制的原丝强度较低。图 2-2 是不同直径的原丝固化后的显微照片,可以清楚地看到直径小的原丝内外已经形成了高度均匀交联的体型结构。

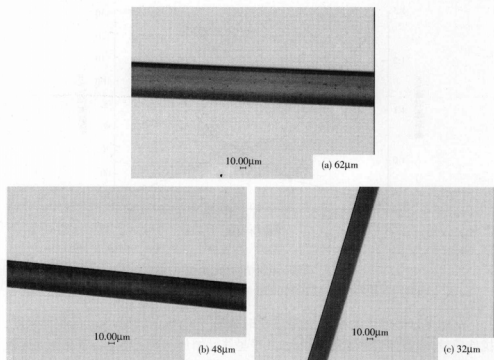


图 2-2 不同直径纤维固化后的显微照片

Fig. 2-2 The image of the different of diameter of fibers after curing reaction

用木材液化产物合成的纺丝液纺制的初生纤维脆性较大,纤维的断裂伸长率都较小,很难用仪器测量出其断裂伸长率,经过固化处理后,纤维的伸长率有了较大改善。从原丝的断裂伸长率变化可以看出:苯酚/木材值由 3 增加为 4 时,原丝的断裂伸长率仅增加了 4%;苯酚/木材值增加到 5 时,断裂伸长率增加了 9%;苯酚/木材值增加到 6 时,断裂伸长率增加了 18%。这说明随着苯酚/木材值的增加,原丝的断裂伸长率的增加率成倍增加。

## (二) 合成剂用量的影响

木材液化物在一定的反应条件下加入合成剂可以将液化物中的小分子链连接起来,初步形成具有一定强度的纤丝,但是合成剂的用量对合成的纺丝液以及形成的纤维的结构和性能影响较大。实验发现,合成剂用量较小,纺丝液中没有形成长分子链,不能用于纺丝;合成剂用量过大,合成的纺丝液分子链产生了大量的交联,纺丝液未纺丝就已经结块,因此合成剂用量的选择对合成纺丝液至关重要。

由图 2-3 可以看出,随着合成剂用量增加,原丝的拉伸强度和拉伸模量都逐渐变小。拉伸强度的平均减幅为 21%,拉伸模量的平均减幅为 10%。二者减小的最大幅度都出现在反应剂用量由 5%增加为 6%时,其中拉伸强度从 20 MPa 减小到 13 MPa,减幅达到 35%;拉伸模量从 3627 MPa 降到 2917 MPa,降低幅度达 20%。这可能是由于合成纺丝液时,随着合成剂用量的增加,木材苯酚液化物与合成剂的反应变得剧烈,也就是说,反应生成的纺丝液中交联的成分越来越多,使得制备的纤维在后期的固化处理过程中能够与固化液组分发生反应的基团数量变少,从而导致了原丝固化不充分而降低了原丝强度。

随着合成剂用量的增加,原丝的断裂伸长率呈降低趋势。合成剂用量从 3%

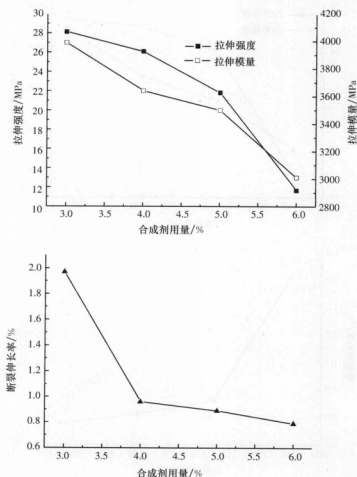


图 2-3 合成剂用量对原丝性能的影响

Fig. 2-3 Effect of synthetics content on properties of precursors

增加为 4% 时,断裂伸长率的降低幅度较大,从 1.97% 降为 0.96%,降低了 51%;合成剂用量超过 4%,断裂伸长率的降幅几乎没有变化。这表明低的合成剂用量合成的纺丝液制备的纤维具有较高的断裂伸长率。

### (三) 合成温度的影响

用木材液化产物合成的纺丝液对温度的变化非常敏感。在常温状态下,合成的纺丝液一般为固体,当温度超过 85℃ 时,纺丝液会变成液体,而且随着温度的上升,纺丝液的黏度也越来越稀。由图 2-4 可见,随着合成温度的升高,原丝

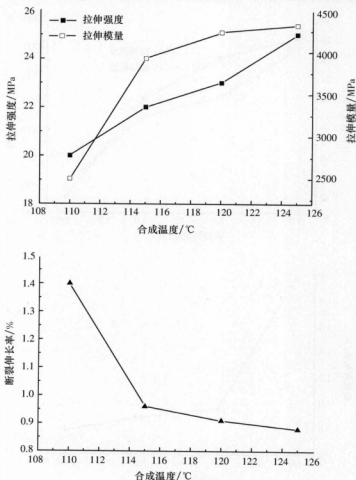


图 2-4 合成温度对原丝性能的影响

Fig. 2-4 Effect of synthesis temperature on properties of precursors

的拉伸强度和拉伸模量逐渐增加,但原丝的断裂伸长率逐渐下降。

从纺丝液合成温度对原丝的拉伸强度数值变化上看,随着合成温度的升高,原丝的拉伸强度增加的幅度不很大,合成温度每增加 5℃,原丝的拉伸强度仅增加 2 MPa。这可能与合成温度的取值范围较小有关。实验发现,合成温度低于 100℃时,纺丝液合成反应难以进行;合成温度高于 130℃时,纺丝液合成比较剧烈,最终形成的纺丝液因结块而难以形成纤丝。

温度从 110℃增加到 115℃时,原丝的拉伸模量增加了 57%;合成温度继续增加 5℃,原丝的拉伸模量仅增加了 7%;温度再增加 5℃,原丝的拉伸模量仅增加了 1%,几乎没有变化。这表明,随着纺丝液合成温度的增加,原丝的拉伸模量增加量逐渐趋于平缓,当温度达到一定值后,纺丝液合成温度的增加将对原丝的拉伸模量增加贡献不大。

随着合成温度的增加,原丝的断裂伸长率呈逐渐下降。合成温度在 115℃以下,断裂伸长率下降较大,下降了 31%;合成温度超过 115℃以上,断裂伸长率的下降较少,仅平均下降了 4%,这表明纺丝液在反应温度高于 115℃时,已经形成了较稳定的体系。

#### (四) 升温时间的影响

表 2-1 是木材液化物合成纺丝液时不同升温时间下各温度段的停留时间。从表 2-1 可以看出,纺丝液合成升温时间为 20 min 时,其在 90~115℃反应了 5 min,而升温时间为 50 min 时,在此温度范围用了 13 min,其中 100~115℃所用时间是升温时间为 20 min 试验的 4 倍,这使得高温反应的升温速度放慢,从而放缓了纺丝液的合成反应速度。这是由于木材苯酚液化物合成纺丝液时温度上升的速度,即从室温达到合成温度所需要的时间,对合成的纺丝液性能有很大的影响,不同的升温时间会影响纺丝液合成时反应的剧烈程度。实验观察发现,在相同的苯酚/木材、合成温度、合成剂用量的条件下,随着升温时间的增加,纺丝液的合成反应程度逐渐趋于平缓,反应中释放气体也逐渐减小,且有时间从纺丝液中逸出,合成的纺丝液纺制的纤维中气泡较少,同时合成的纺丝液黏度变小。

表 2-1 不同升温时间各温度段的停留时间

Tab. 2-1 The occupied time in different rising temperature time

总升温时间/min	各温度阶段所用时间/min		
	30~90℃	90~100℃	100~115℃
20	15	3	2

续表

总升温时间/min	各温度阶段所用时间/min		
	30~90 °C	90~100 °C	100~115 °C
30	22	4	4
40	29	5	5
50	37	5	8

木材液化物合成纺丝液时温度上升的速度,即从室温达到合成温度所需要的时间,对合成的纺丝液性能及结构有很大的影响。从升温时间对原丝拉伸强度和模量变化可以看出(图 2-5),升温时间为 40 min 时,原丝拉伸强度和拉伸模

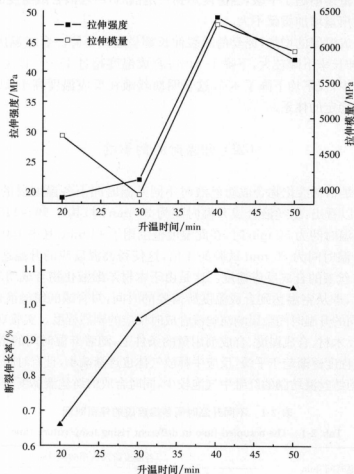


图 2-5 升温时间对原丝性能的影响

Fig. 2-5 Effect of temperature rise time on properties of precursors

量的数值达到最大值;升温时间从 40 min 降为 30 min,原丝拉伸强度数值急剧下降,下降幅度达到 55%;升温时间低于 40 min 和高于 40 min,强度和拉伸模量都降低,但升温时间高于 40 min 时降低的程度相对要小。试验发现,在相同的合成条件下,随着升温时间的增加,纺丝液的合成反应程度越缓和,合成的纺丝液纺制的纤维中气泡较少,同时合成的纺丝液较稀。也就是说,由于升温时间越短,则升温速率越快,合成反应也越剧烈,除导致合成的纺丝液体系部分发生交联外,剧烈的合成反应在短时间内产生的气体来不及释放,导致纺丝过程中形成的纤维产生部分缺陷,如纤维内部存在气泡、纤维表面出现裂缝等,这些都会造成原丝强度的降低。

纺丝液合成的升温时间在 30 min 以上对原丝断裂伸长率影响不大,断裂伸长率在升温时间为 40 min 时数值最大;升温时间从 30 min 降低为 20 min 时,断裂伸长率下降较快,降低了 31%,这可能是与强度和模量变化原因相同。

### 三、木材液化物纺丝液的最佳合成工艺条件

通过木材液化物纺丝液对原丝性能单因素影响分析的结果可知,纺丝液的合成因素对原丝的性能有很大的影响,这也必将影响由原丝制备的碳纤维的性能,因此优化筛选出木材液化物合成纺丝液的最佳工艺参数显得意义重大。

对采用极差分析方法筛选出的木材液化物碳纤维纺丝液的最佳合成工艺进行验证(表 2-2),其中纺丝液合成工艺条件为:苯酚/木材值 6:1、合成温度 120℃、合成剂用量 5%、升温时间 40 min;合成纺丝工艺条件为:喷丝孔径 1 mm(单孔),收丝辊转速 36 r/min,喷丝孔到收丝辊距离 50 mm;原丝固化工艺条件为:固化液盐酸浓度 12%,升温速率 15℃/h,固化时间 2 h。制备出平均直径为 52  $\mu\text{m}$ ,拉伸强度为 90~129 MPa,拉伸模量为 8~24 GPa,断裂伸长率在 0.47%~1.56%的原丝。

表 2-2 验证试验设计及结果

Tab. 2-2 Arrangement of checking test and results

苯酚/木材值 (P/W)	合成温度/℃	合成剂用量/%	升温时间/min	原丝性能		
				平均拉伸 强度/MPa	平均初始 模量/GPa	平均断裂伸 长率/%
6:1	120	5	40	96.6	15.8	0.87

### 第三节 木材液化物纺丝液的红外光谱研究

经苯酚液化后,木材由固体变成了具有一定流动性的液体,其组织结构发生了较大的改变。由于木材自身组成物质的复杂性,使得液化后产物的组分呈多样性,这将增加木材液化物调制纺丝液的困难。由前面的研究结果发现,用木材苯酚液化产物合成的纺丝液对温度的变化非常敏感。在常温状态下,合成的纺丝液一般为固体,当温度超过  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,纺丝液会变成液体,而且随着温度的上升,纺丝液的黏度也越来越稀。因此,要获得高质量的纺丝液就必须弄清在加入合成剂的条件下,合成温度对木材液化物纺丝液分子结构的影响。

图 2-6 和表 2-3 是不同合成温度条件下制备的木材液化物纺丝液的 FTIR 特征吸收峰及其归属。从图中可以看出,在合成温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下时,纺丝液在  $3425\sim 3406\text{ cm}^{-1}$ 、 $1610\sim 1512\text{ cm}^{-1}$ 、 $1454\text{ cm}^{-1}$ 、 $1362\text{ cm}^{-1}$ 、 $1227\text{ cm}^{-1}$  处酚羟基以及苯环骨架振动特征吸收峰随温度的升高而逐渐减弱;在  $1040\text{ cm}^{-1}$  处羟甲基的吸收峰强度也逐渐减小,而在  $1172\text{ cm}^{-1}$ 、 $1101\text{ cm}^{-1}$  处次甲基醚键的吸收峰变化不大;代表芳环单 H 取代的  $692\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰几乎消失,代表芳环邻位、对位取代的  $832\text{ cm}^{-1}$ 、 $754\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰强度减弱,这说明合成温度越高,合成剂六次甲基四胺分解得越完全,与苯环发生加成反应的甲醛数量越多;反应生成的部分羟甲基又可以与苯环上未反应的活性氢原子失水缩合,形成亚甲基键桥;纺丝液中的部分酚羟基之间随温度的升高也发生了脱水缩合反应,纺丝液体系的交联程度提高,初始纤维力学性能增加(顾继友,1999;张求慧等,2005)。合成温度超过  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,以上所述区域的吸收峰变化不大,说明合成温度继续升高,合成剂六次甲基四胺已经完全分解,合成体系中不再有甲醛产生,导致纺丝液各官能基团变化不大,同时也证明纺丝液合成过程中主要以加成反应为主,缩合反应为辅,生成的亚甲基数量较少,导致初始纤维的力学强度较低。

表 2-3 木材液化物纺丝液的特征峰及归属

Tab. 2-3 FTIR absorption peak location and assignment of spinning solution

吸收峰范围/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰主要归属
3425~3406	羟基—OH 伸缩振动
2940~2850	亚甲基的 C—H 伸缩振动
1610,1595,1512	芳环 C=C 伸缩振动
1454	芳环 C—H 伸缩振动
1362	酚羟基的—OH 伸缩振动



续表

吸收峰范围/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰主要归属
1227	C—O 伸缩振动; O—H 弯曲振动
1172, 1101	芳香族醚键 C—O—C 伸缩振动
1040	羟甲基 C—O 伸缩振动
900~650	芳环 C—H 面外弯曲振动

表 2-4 苯环取代类型在  $650\sim 900\text{ cm}^{-1}$  的面外变形振动  $\sigma_{\text{C-H}}$ Tab. 2-4  $\sigma_{\text{C-H}}$  of distortion vibration of benzene substituent at  $650\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 

取代类型	相邻氢数	$\sigma_{\text{C-H}}/\text{cm}^{-1}$
单取代	5H	770~730, 710~690
邻位取代	4H	770~735
间位取代	3H	810~750, 725~680
对位取代	2H	860~800
五取代	1H	900~860

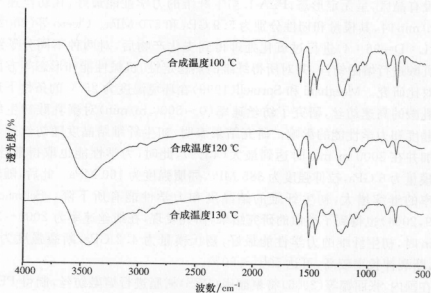


图 2-6 木材液化物纺丝液红外光谱

Fig. 2-6 FTIR spectra of spinning solution at various synthetics temperature

### 第三章 木材液化物碳纤维原丝的纺制及固化

#### 第一节 绪 言

原丝的制备工艺参数对原丝的结构性能有着重要的影响,国内外对不同原料纤维的纺丝工艺作了大量的研究工作。Schmack 等(2001)用由左旋乳酸(质量分数为 92%)和内消旋乳酸(质量分数为 8%)共聚得到的聚乳酸进行熔融高速纺丝,研究结果表明,这种共聚物纤维的结晶度较低,韧性好于纯 PLA 纤维。Takasaki 等(2003)对 3 种右旋乳酸含量不同的 PLA 即 PLA-L(1.5%)、PLA-M(8.1%)、PLA-H(16.4%)进行了高速纺丝,研究表明,初生纤维的双折射率随着右旋乳酸含量的增加而降低;在相同的纺丝速率下,右旋乳酸含量低的 PLA-L 初生纤维结晶度高于 PLA-M 初生纤维,而 PLA-H 初生纤维没有晶区,呈无定形态;PLA-L 初生纤维的力学性能最好,在纺丝速率为 10 km/min 时,其模量和韧性分别为 5.9 GPa 和 570 MPa。Cicero 等(2002)将 PLA(L:D=96:4)进行过氧化处理得到支化产物后,对两种不同分子结构的聚乳酸进行熔融纺丝,并对所得纤维的热稳定性、机械性能和形态等方面进行了对比研究。Mezghani 和 Spruiell(1999)在环境温度为 25℃的条件下进行了聚乳酸的高速纺丝,研究了纺丝速率(0~5000 m/min)对聚乳酸初生纤维的结晶度和力学性能的影响。研究结果表明,初生纤维结晶度随纺丝速率线性增加并在 3000 m/min 时达到最大(43%),此时,力学性能也取得最佳值,杨氏模量为 6 GPa,拉伸强度为 385 MPa,屈服强度为 160 MPa。此后,随着纺丝速率的继续增大,初生纤维的结晶度和力学性能有所下降。Schmack 等(1999,2004)也得到了类似的研究结果,研究发现,在纺丝速率为 2000~3000 m/min 时,初生纤维的力学性能最好,杨氏模量为 4.2 GPa,断裂强度为 328 MPa,断裂伸长率较高,可达 50%~60%。

在国内,张丽娜等(2006)将聚醚砜(PES)树脂进行熔融纺丝,制得 PES 纤维,对 PES 树脂的可纺性、PES 纤维的拉伸条件、力学性能、热性能、阻燃性能进行了研究。结果表明,PES 树脂在熔融温度 380℃,卷绕速度 300 m/min 的条件下,可纺性较好;PES 纤维适合在较低温度和较低速度下拉伸,在 30℃下低速拉伸,PES 纤维可拉伸 3 倍,其强度可达 2.30 cN/dtex。马海燕等(2006)在

纺丝温度为 310~340 ℃、单丝纺丝速度为 10~100 m/min 的条件下制备出了 PPS 树脂纤维。研究还发现 PPS 纤维纺丝温度和纺丝速度是影响其性能的主要参数,过高的纺丝温度不但使 PPS 树脂更容易被氧化交联,而且还使 PPS 的分子链容易发生断裂;纺丝速度太低,PPS 纤维的拉伸倍数增大,丝条不匀,产量下降,不利于后加工;纺丝速度太高,纺丝张力过大,断头多,毛丝多。侯爱玲(2005)等通过对采用不同的纺丝方法即湿法和干湿法纺制的原丝及碳纤维的性能结构进行对比发现,由于湿法纺制的原丝以及最终生成的碳纤维的性能要优于由湿法纺制的原丝以及碳纤维的性能。孟志芬等(2004)研究了以 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)为溶剂的 Lyocell 纤维纺丝工艺中纺丝速度对 Lyocell 纤维结构的影响。实验结果表明:随着纺丝速度的提高,Lyocell 纤维的结晶度、晶区取向、双折射及无定形取向增大,但当纺丝速度达到 50 m/min 时,纤维的双折射和无定形取向都达到最大值,纺丝速度继续提高,纤维的双折射维持恒定不变,无定形取向反而下降。彭顺金(2002a,2002b,2003,2004)等考察了纺丝工艺参数(气隙长度,拉伸比,凝固浴浓度和喷丝板孔数)对最终 Lyocell 纤维机械性能的影响。结果发现,大的气隙长度对提高纤维的性能有利;随着凝固浴中 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)的浓度增加,纤维的强度和模量增加,当其在凝固浴中的质量分数达到 10%时,强度模量最大,浓度继续增加,纤维的力学性能开始下降;拉伸比增加,Lyocell 纤维的强度模量增加,当拉伸比大于 3.0 时,纤维的性能略有下降;在工艺优化的基础上,制备出了拉伸强度为 8.9 cN/dtex,初始模量为 163 cN/dtex 的高强高模纤维素纤维。刘春玲等(2005)将热塑性酚醛树脂熔融纺丝,在甲醛浓度为 18%、酸浓度为 12%和升温速率为 15.4 ℃/h 条件下制备出拉伸强度为 260 MPa 高度交联的酚醛纤维。另外,王艳芝等(2002)利用灰色关联度计算方法,对制备聚丙烯腈原丝的原液性能及纺丝工艺参数与原丝性能之间的关系进行了灰色关联分析,结果表明,影响原丝强度的因素,关联度(影响因子)由大到小排列为总牵伸倍数、转化率、固含量、喷头牵伸比、凝固浴温度、分子质量;影响原丝结构性能参数的因素,关联度由大到小排列为总牵伸倍数、喷头牵伸比、固含量、转化率、凝固浴温度、分子质量。

液化后的木材含有活性基团,加入合成剂后调制的纺丝液在合适的温度条件下能够纺制出纤维,纤维的性能和结构也受纺丝工艺以及后期处理因素的影响,为了搞清纺丝工艺条件和后期固化处理因素对木材液化物纤维性能的影响,通过研究纺丝速度、固化温度、固化时间、固化液酸浓度等因素对原丝力学性能的影响变化,旨在确定木材液化物原丝制备的最佳纺丝和固化工艺条件,为后续碳纤维的制备奠定基础。

## 第二节 纺丝、固化工艺因素对原丝性能的影响

### 一、收丝辊转速对原丝性能的影响

图 3-1 是收丝辊转速对原丝性能的影响变化曲线。

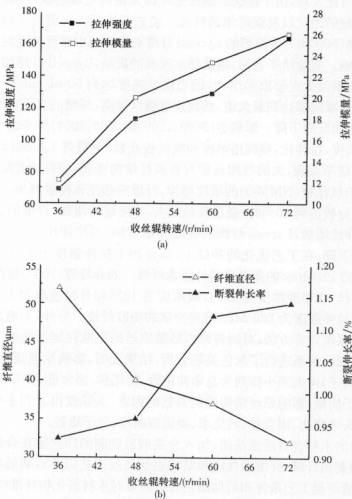


图 3-1 收丝辊转速对原丝性能的影响

(盐酸浓度:12%,固化时间:2 h,固化升温速率:15  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )

Fig. 3-1 Effect of the spinning speed on properties of precursors

(Hydrochloric acid concentration 12%, curing time 2 h, heating rate 15  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )

由图 3-1(a)可以看出,随着收丝辊转速的增加,原丝的拉伸强度和拉伸模量几乎呈线性增加。收丝辊转速从 36 r/min 增加到 72 r/min,原丝强度增加了 138%,拉伸模量增加了 113%。特别是当收丝辊转速从 36 r/min 增加到 48 r/min,拉伸强度和拉伸模量的增加较显著,都分别增加了 64%。超过 48 r/min 以后,拉伸强度和拉伸模量的增加放慢,收丝辊转速为 60 r/min 时,拉伸强度和拉伸模量分别增加了 14%和 17%;收丝辊转速为 72 r/min 时,拉伸强度和拉伸模量分别增加了 27%和 12%。这主要是由于在其他纺丝工艺不变的情况下,收丝辊的转速越大,纺制的原丝直径越小,原丝在随后的固化过程中,固化液可以较快地进入原丝的内部,使原丝内部也能够得到较好的固化,其拉伸强度和模量提高较大;在固化工艺一定的情况下,当原丝直径减小到其内外可以完全被固化时,再减小原丝的直径,由于原丝内外可固化反应的基团逐渐变少,其力学性能的提高变得缓慢。

收丝辊转速对原丝直径的影响关系与原丝的性能有关。从图 3-1(b)中直径变化的情况来看,收丝辊转速从 36 r/min 增加到 72 r/min,原丝的直径从 52  $\mu\text{m}$  减小到 32  $\mu\text{m}$ ,其中收丝辊转速从 36 r/min 增加到 48 r/min,直径减小幅度较大,减小了 23%。原丝直径的变化趋势正好验证了强度和模量的变化。

从图 3-1(b)可以看出,随着收丝辊转速的增加,原丝的断裂伸长率的变化也呈增大趋势,但与强度和模量稍有不同。断裂伸长率的最大增加量出现在收丝辊转速由 48 r/min 变为 60 r/min 时,增加幅度达到了 17%,而在其他阶段断裂伸长率的增加量仅有 2%~3%。这种变化说明直径的减小使得初始纤维本身韧性得到了加强,同时初始纤维直径减小超过一定数值后,对增加原丝断裂伸长率的力度贡献不大。

## 二、固化液中盐酸浓度对原丝性能的影响

图 3-2(a)和图 3-2(b)分别是固化液中盐酸浓度与碳纤维原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率的变化关系图。

从图 3-2(a)中可以看出,固化液中盐酸浓度在 15%以下,随着盐酸浓度的增加,原丝的拉伸强度和拉伸模量呈线性增加,拉伸强度从 99 MPa 增加到 120 MPa,增加了 21%,拉伸模量从 14.73 GPa 增加到 23.45 GPa,增加了 59%;盐酸浓度超过 15%以后,原丝的拉伸强度和拉伸模量开始下降,盐酸浓度为 18.5%时,强度和模量分别降到 97 MPa 和 17.58 GPa,降低了 19%和 25%。固化液中的甲醛分子在盐酸溶液中形成 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 碳正离子, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子不仅与纤维表面反应,而且通过扩散进入到纤维内部,从而使纤维内外交联化程度较高。固化液中产生 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子的数量越多,溶液中的初始纤维形成的交联度越大。纤维内外的交联程度越高、越均匀,形成的原丝的力学机械性能越好。溶液中 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子的

数量主要与固化液中的盐酸浓度有关。盐酸浓度越大,溶液中产生的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子数量越多, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子与纤维反应程度增强。由于随着盐酸浓度的增加,溶液中的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子数量增多,与初始纤维固化程度加强,原丝的强度和模量大大提高。但是随着盐酸浓度的进一步增加,在固化初期纤维表面由于迅速发生反应而产生了较为致密的固化层,阻止了足够多的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子扩散进入初始纤维内部。盐酸浓度越大,这种现象越明显,从而使纤维内部得不到足够的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子进行固化反应,导致原丝的拉伸强度和拉伸模量降低。

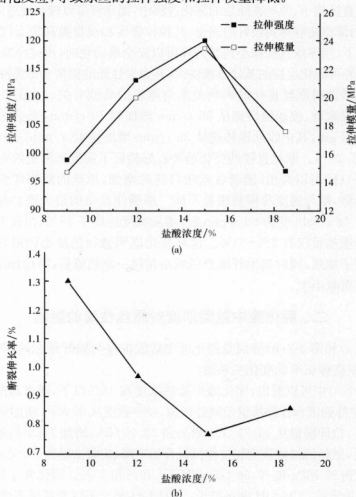


图 3-2 固化液中盐酸浓度对原丝性能的影响

(收丝转速: 48 r/min, 固化时间: 2 h, 固化升温速率: 15 °C/h)

Fig. 3-2 Effect of the hydrochloric acid concentration on properties of precursors

(Spinning speed 48 r/min, curing time 2 h, heating rate 15 °C/h)

从图 3-2(b)中可以看出,固化液中盐酸对原丝断裂伸长率的影响正好与强度和模量的变化相反。在低盐酸浓度的情况下,随着盐酸浓度的增加,原丝的断裂伸长率逐渐下降;盐酸浓度超过 15%以后,盐酸浓度的增加反而使断裂伸长率开始增大。从数值上看,盐酸浓度从 9%增加到 15%,断裂伸长率降了 41%;盐酸浓度为 15%时,断裂伸长率达到最低值 0.77%;盐酸浓度从 15%增加到 18.5%,断裂伸长率又增大了 12%,数值达到 0.86%。这表明要增加原丝的断裂伸长率,可以降低固化液中的盐酸浓度。

### 三、固化时间对原丝性能的影响

图 3-3(a)和图 3-3(b)分别是固化时间与碳纤维原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率的变化关系图。

从图 3-3(a)中曲线的变化可以看出,随着固化时间的延长,原丝的拉伸强度逐渐增加。固化时间在 2 h 以下,原丝的拉伸强度增加较快;超过 2 h 以后,强度呈线性增加,但增幅不大。实验发现:固化时间从 1 h 增加到 2 h,原丝拉伸强度数值从 67 MPa 增加为 113 MPa,增加了 69%;超过 2 h 后,固化时间每增加 1 h,原丝拉伸强度增加近 10%。这可能是由于固化时间越长,纤维在高温固化段的反应时间越长,高温段固化液对纤维的相溶性和溶胀性也都有很大的提高,同时,在高温固化段溶液中的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子的扩散速度较快,进入纤维芯部的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子越多,原丝的力学性能大大增强;但是固化时间越长,纤维表层和次表层形成的固化层越致密, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子进入纤维芯层的阻力增大,进入纤维芯层的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子数量会随固化时间的增长而逐渐减少,导致长时间的固化却造成对原丝拉伸强度的增加幅度不大的现象。

固化时间对原丝拉伸模量的影响与强度不同。固化时间在 3 h 以下,模量随着固化时间的增加而增加;超过 3 h 以后,模量数值开始下降。从模量曲线变化图上看,固化时间从 2 h 增加到 3 h 时,模量的数值变化最大,从 19.96 GPa 增加到 39.77 GPa,增幅接近 1 倍;超过 3 h,模量开始下降,但降幅不大,仅有 5%,模量值远大于固化 1 h 和 2 h 的模量。

从图 3-3(b)中可以看出,固化时间对原丝断裂伸长率的影响与拉伸模量的变化有点相似。固化时间在 3 h 以下,断裂伸长率随着固化时间的增加而增加;超过 3 h 以后,断裂伸长率开始降低;断裂伸长率最大数值与拉伸模量一样出现在固化时间 3 h 的时候。从曲线变化趋势看,断裂伸长率的变化与拉伸模量变化最大不同之处在于最大增幅的阶段不同,断裂伸长率的最大增幅出现在固化时间从 1 h 延长为 2 h 时,增幅达 37%;超过 2 h 以后,断裂伸长率虽然有升有降,但幅度都很小,几乎没有什么变化。

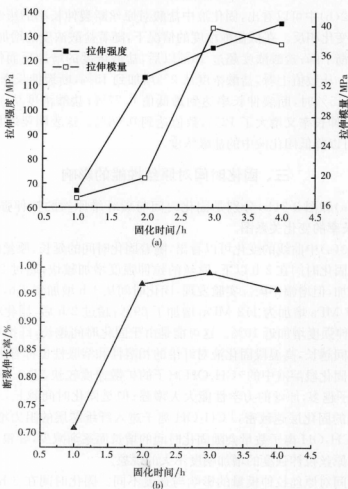


图 3-3 固化时间对原丝性能的影响

(收丝辊转速: 48 r/min, 盐酸浓度: 12%, 固化升温速率: 15 °C/h)

Fig. 3-3 Effect of the curing time on properties of precursors

(Spinning speed 48 r/min, hydrochloric acid concentration 12%, heating rate 15 °C/h)

#### 四、固化升温速率对原丝性能的影响

图 3-4(a)和图 3-4(b)分别是固化升温速率与碳纤维原丝的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率的变化关系图。

从图 3-4(a)固化升温速率对原丝拉伸强度和拉伸模量影响变化曲线可以看出: 在较低的升温速率下, 强度和模量随升温速率的增加而增加; 升温速率超过



15 °C/h,强度和模量随升温速率的增加而减小。这主要是由于固化升温速度直接影响着固化液中产生的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子向纤维内部的扩散速度,同时也影响着 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子与纤维发生交联反应的程度。当升温速率太低(<15 °C/h)时,纤维在低温段的固化时间太长, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子向纤维芯层的扩散速度太慢,纤维表面容易形成较致密的固化层,使得高温段固化液中的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子难以进入纤维内部,纤维内外交联程度不一,出现“皮芯”效应,纤维强度较低;当升温速率太高(>15 °C/h)时, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子在固化两个阶段的反应和扩散时间都很短,纤维固化程度较低,强度也随之降低。

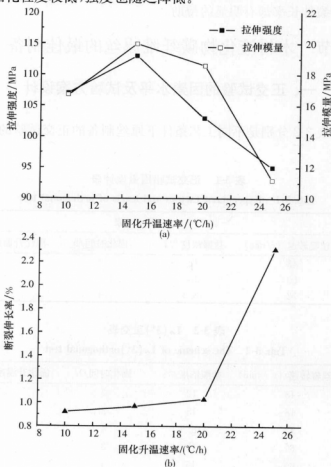


图 3-4 固化升温速率对原丝性能的影响

(收丝辊转速:48 r/min,盐酸浓度:12%,固化时间:2 h)

Fig. 3-4 Effect of heating rate on properties of precursors

(Spinning speed 48 r/min, hydrochloric acid concentration 12%, curing time 2 h)

但数值上看,强度的变化幅度较小,无论是增加还是减小,其平均幅度仅不到 8%;模量在升温速率 15~20 °C/h 之间变化不大,降幅仅有 7%,但是从 20 °C/h 升到 25 °C/h,模量的降幅增大,达到 40%。

从图 3-4(b)中可以看出,随着固化升温速率的增加,原丝的断裂伸长率呈增长趋势。从断裂伸长率的变化曲线可以发现,升温速率从 10 °C/h 增加到 20 °C/h 时,断裂伸长率增加的幅度不大,升温速率每提高 5 °C/h,断裂伸长率仅增加 6%;升温速率从 20 °C/h 增加到 25 °C/h 时,断裂伸长率增加的幅度非常显著,增幅达 124%。这说明虽然增加固化升温速率降低了原丝的强度,但是对提高原丝的断裂伸长率却有明显的帮助。

### 第三节 木材液化物碳纤维原丝的最佳制备工艺

#### 一、正交试验的因素水平及试验方案设计

表 3-1 和表 3-2 分别是不同工艺条件下原丝制备的正交试验的因素水平及试验方案。

表 3-1 正交试验因素设计表

Tab. 3-1 Experiment factors and levels of orthogonal test

水平因素	因 素			
	收丝辊转速/(r/min)	盐酸浓度/%	固化时间/h	固化升温速率/(°C/min)
1	48	12	2	10
2	60	15	3	15
3	72	18.5	4	20

表 3-2  $L_9(3^4)$  正交表

Tab. 3-2 The scheme of  $L_9(3^4)$  orthogonal test

试验号	收丝辊转速/(r/min)	盐酸浓度/%	固化时间/h	固化升温速率/(°C/min)
1	48	12	2	10
2	48	15	3	15
3	48	18.5	4	20
4	60	12	3	20
5	60	15	4	10
6	60	18.5	2	15
7	72	12	4	15
8	72	15	2	20
9	72	18.5	3	10

从木材液化物原丝制备工艺条件对其性能影响的单因素分析可知,不同的工艺条件对原丝的性能影响很大,由于原丝是制备优质碳纤维的前提和基础,并直接影响其制备的碳纤维的结构和性能,因此优化筛选出木材液化物原丝的最佳工艺参数十分必要。以收丝辊转速、固化液盐酸浓度、固化时间、固化升温速率作为制备木材液化物原丝工艺参数的影响因素,各个影响因素的水平选择见表 3-1,采用正交表  $L_9(3^4)$  安排制备工艺实验见表 3-2,实验结果见表 3-3。纺丝液合成工艺条件为:苯酚/木材值为 6:1、合成温度 120℃、合成剂用量 5%、升温时间 40 min。

## 二、正交试验结果分析

图 3-5 是不同工艺参数正交实验对原丝拉伸强度影响的柱状图。从图中可以看出,收丝辊转速的增加对原丝的拉伸强度影响显著,特别是收丝辊为 72 r/min 时,原丝的拉伸强度明显增加,平均达到 221 MPa;而通过正交实验后,盐酸浓度、固化时间、固化升温速率工艺因素的变化对原丝的拉伸强度的影响不太明显,其制备条件下的原丝拉伸强度几乎没有发生变化,平均拉伸强度的数值变化在 154~170 MPa 范围内,相差仅有 16 MPa。这可能主要由于收丝辊转速的增加,原丝直径逐渐变小,原丝在固化时内外容易形成较高度均匀的网状结构,“皮芯”结构不容易形成,原丝的强度得到了很大的提高;而在其他工艺条件下,虽然在单因素实验中都对原丝拉伸强度有一定的影响,但是由于通过正交安排后,各种工艺因素相互产生了交互作用,使得形成的原丝强度变化不大。

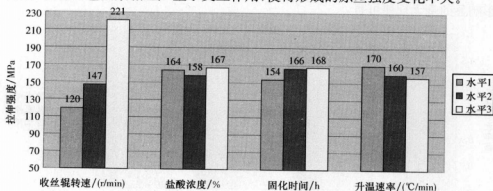


图 3-5 不同的工艺条件对原丝的拉伸强度的影响

Fig. 3-5 Effect of different technics conditions on the tenacity of fiber

图 3-6 是不同工艺参数正交实验对原丝拉伸模量影响的柱状图。从图中可以看出:收丝辊转速和固化时间对原丝的拉伸模量的影响较显著,其中收丝辊转速为 72 r/min、固化时间为 2 h 时,拉伸模量分别平均达到 33.72 GPa 和 37.11 GPa;而盐酸浓度和升温速率的变化对拉伸模量的影响比较均匀,其模量平均变化在 24.68~30.66 GPa。

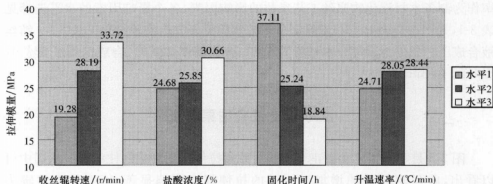


图 3-6 不同的工艺条件对原丝的拉伸模量的影响

Fig. 3-6 Effect of different technics conditions on the modulus of fiber

图 3-7 是不同工艺参数正交实验对原丝断裂伸长率影响的柱状图。从图中可以看出:固化时间和收丝辊转速对原丝的断裂伸长率影响较大,且随固化时间和收丝辊转速的增加而显著增大。固化时间为 4 h 时获得原丝断裂伸长率达到 1.6%,收丝辊转速为 72 r/min 时原丝断裂伸长率也达到 1.45%。随固化升温速率增加,原丝断裂伸长率先增加后减小,而固化盐酸浓度对原丝断裂伸长率的影响显的毫无规律可言。

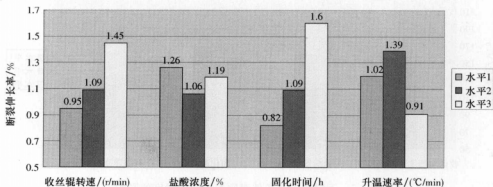


图 3-7 不同的工艺条件对原丝的断裂伸长率的影响

Fig. 3-7 Effect of different technics conditions on breaking elongation of fiber

由表 3-3 的试验结果极差统计分析可知,收丝辊转速、固化液盐酸浓度、升温速率、固化时间四个原丝制备工艺参数因素对原丝力学性能影响相差很大。对原丝拉伸强度影响最大的是收丝辊转速,其次依次为:固化时间、升温速率和固化液盐酸浓度;对原丝拉伸模量的影响大小依次为:固化时间、收丝辊转速、固化液盐酸浓度、升温速率;对原丝断裂伸长率的影响大小依次为:固化时间、收丝辊转速、升温速率、固化液盐酸浓度。

表 3-3 工艺因素对原丝性能的影响的正交实验结果及分析

Tab. 3-3 Influence of synthetics factors of spinning solution on properties of fibers

试验号	收丝辊转速 /(r/min)	盐酸浓度 /%	固化时间 /h	升温速率 /(℃/h)	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长率 /%
P <sub>1</sub>	800	12	2	10	119	24.59	0.72
P <sub>2</sub>	800	15	3	15	116	17.23	0.98
P <sub>3</sub>	800	18.5	4	20	125	16.03	1.14
P <sub>4</sub>	1000	12	3	20	147	25.36	0.84
P <sub>5</sub>	1000	15	4	10	155	16.40	1.45
P <sub>6</sub>	1000	18.5	2	15	140	42.82	0.98
P <sub>7</sub>	1200	12	4	15	225	24.09	2.21
P <sub>8</sub>	1200	15	2	20	204	43.93	0.75
P <sub>9</sub>	1200	18.5	3	10	236	33.14	1.44
拉伸强度	$\bar{k}_1$	120	164	154	170	$\sum x = 1467$ $\bar{x} = 163$	
	$\bar{k}_2$	147	158	166	160		
	$\bar{k}_3$	221	167	168	157		
	R	101	9	14	13		
拉伸模量	$\bar{k}_1$	19.28	24.68	37.11	24.71	$\sum x = 243.59$ $\bar{x} = 27.07$	
	$\bar{k}_2$	28.19	25.85	25.24	28.05		
	$\bar{k}_3$	33.72	30.66	18.84	28.44		
	R	14.44	5.98	18.27	3.73		
断裂伸长率	$\bar{k}_1$	0.95	1.26	0.82	1.20	$\sum x = 10.51$ $\bar{x} = 1.17$	
	$\bar{k}_2$	1.09	1.06	1.09	1.39		
	$\bar{k}_3$	1.45	1.19	1.60	0.91		
	R	0.50	0.20	0.78	0.48		

采用极差分析方法对原丝制备工艺进行了比较,筛选出制备木材液化物碳

纤维原丝的最佳工艺条件为:收丝辊转速 72 r/min, 固化液盐酸浓度 18.5%, 升温速率 10 °C/h, 固化时间 4 h。验证试验结果见表 3-4。

表 3-4 验证试验设计及结果

Tab. 3-4 Arrangement of checking test and results

收丝辊转速/(r/min)	盐酸浓度/%	固化时间/h	升温速率/(°C/h)	原丝性能		
				平均拉伸强度/MPa	平均拉伸模量/GPa	平均断裂伸长率/%
72	18.5	4	10	274	23	2.97

### 三、验证试验结果分析

对采用极差分析方法筛选出的木材苯酚液化物原丝的最佳工艺条件进行验证, 其中纺丝液合成工艺条件为: 本酚/木材值为 6:1、合成温度 120 °C、合成剂用量 5%、升温时间 40 min; 原丝制备工艺条件为: 收丝辊转速 72 r/min, 固化液盐酸浓度 18.5%, 升温速率 10 °C/h, 固化时间 4 h。在这种条件下, 可制备出平均直径为 27  $\mu\text{m}$ , 拉伸强度在 230~356 MPa, 拉伸模量在 15~31 GPa, 断裂伸长率在 2.17%~3.72% 的原丝。

## 第四章 木材液化物碳纤维原丝的结构及热力学性质

### 第一节 绪 言

关于各种碳纤维原丝的结构和性能,国内外学者做了大量的研究。对 PAN 原丝的研究发现,在纺丝允许的情况下,聚合物的相对分子质量越高、分子质量分布越窄,制得的 PAN 原丝越致密,炭化后的碳纤维性能越好。另外研究还发现,制备高质量的原丝也取决于制备技术,在制备过程中,共聚单体的选择、聚合体的相对分子质量、黏度、纺丝方法、凝固成形条件、纤维致密化程度、拉伸倍率、上油工艺及油剂类型等都是制取原丝的关键技术(马向军和张裕卿,2005)。优异的 PAN 原丝应具备合适的化学组成和分子构型、晶粒细小、高取向、截面圆形、纤维内外缺陷少等特点(王启芬等,2006)。另外,李亚滨等(2005)对聚乳酸(PLEA)和聚乙醇酸(PGA)的复合纤维的热性能、力学性能和结晶性能进行探讨,结果发现,PGA 和 PLLA 在熔融纺丝时,没有发生反应;纤维的强度随拉伸倍数的增加而增大,结晶度和取向度也都得到提高;复合纤维皮芯结合紧密,没有裂隙和孔洞。韩曙鹏等(2005)用 X 射线衍射法研究了成纤过程中聚丙烯腈原丝晶态结构的演变规律,成纤过程中聚丙烯腈原丝的晶态结构由最初的“准晶区”(有序区)和非晶区(无序区)的两相准晶结构经致密化后演变成单相准晶结构。胡扬等(2004)对细旦与两种原丝的形态结构及超分子结构也进行了研究,表明细旦原丝比常规原丝截面圆整、表面光洁、结晶度高、10 nm 以上孔径的孔洞体积分数较低。

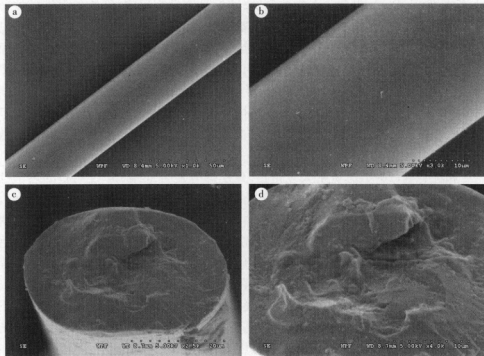
和红莉等(2006)分析了大豆蛋白/聚乙烯醇复合纤维(SP/PVA)的热学性能,发现大豆蛋白含量多少影响失重过程长短,纤维线密度越低,热性能越好。邵千钧等(2006)研究表明竹质材料在热解过程中可分为失水干燥、预热解、快速热解和残余物缓慢分解等 4 个阶段,其快速热解阶段可由一级反应过程描述,毛竹和孝顺竹的平均活化能( $E$ )分别为  $50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $61.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。周新华等(2006)用热重分析法对玉米秸秆的热解规律进行了研究,发现样品的非等温失重过程由脱水、保持、剧烈失重和缓慢失重 4 个阶段组成;在恒温热解过程中,不同的恒温温度条件下其失重曲线形态基本相似,但在  $300^\circ\text{C}$  条件下,恒温热解的热重曲线与  $250^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$  条件下恒温热解的热重曲线相比较为平缓。

木材液化物本身组分较复杂,利用其制备碳纤维原丝的相关研究较少,特别是对其原丝的结构和性能的研究未曾见报道。为了全面弄清木材液化物合成纺丝液以及制备原丝过程中其结构转变过程,利用扫描电镜、傅立叶转换红外光谱、热失重分析仪等对液化物、纺丝液及原丝的结构特征及其结构和性能的相关性做了研究,这将对提高和改进木材液化物原丝的纺丝工艺以及为后续的炭化工艺提供科学的理论依据奠定基础。

## 第二节 木材液化物碳纤维原丝的形态特征

碳纤维原丝质量的优劣直接影响最终碳纤维的质量。作为优质的碳纤维,一般具有截面形态圆、直径细、强度高等特征。原丝的形态和结构特征对最后碳纤维的力学性能有着重要的影响。一般来说,原丝的截面越圆,纤维在氧化、炭化过程中温度的径向分布越均匀,得到的碳纤维的结构越均匀。

图 4-1 是木材液化物原丝的扫描电子显微(SEM)照片。从图 4-1(a)、图 4-1(b)可以看出,利用木材液化物纺制的原丝表面平滑,无明显的孔隙结构和附着物,表面未发现有沟痕存在。由于在纺丝过程中收丝辊为一方块,纤维在其两边缘处受力较大,导致拉出的纤维形状发生变化。





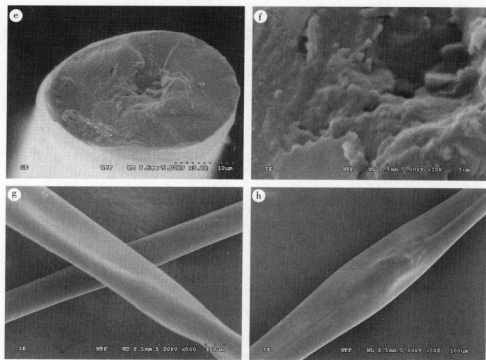


图 4-1 木材液化物原丝 SEM 图

Fig. 4-1 SEM micrograph of precursors prepared by liquefied wood

从图 4-1(c)、图 4-1(d)可以看出,原丝的横截面呈现椭圆形而不是圆形,原丝截面较平整。同时观察发现,横截面边部结构紧密,芯部结构疏松,这可能是由于原丝固化时表面比芯层固化得较充分,形成了结构致密的网状体系。

从图 4-1(e)、图 4-1(f)可以看出,原丝芯部有部分孔隙存在,这可能是因为本实验合成纺丝液时释放出来的气体没有来得及逸出直接用于纺丝,导致纺制的原丝中存在有气泡造成孔隙。

从图 4-1(g)、图 4-1(h)可以看出,纺制的部分原丝外形出现部分的变形以及节状物。变形的出现主要是由于原丝芯层比较疏松,电镜观察时的高真空状态导致比较疏松的芯层发生了内收而变形,同时也说明原丝的整体固化不是很均匀,有的部分固化比较完全,有的部分固化程度较低。节状物的出现可能是由于在利用木材液化物纺丝时,液化物中含有的液化不彻底的小颗粒木粉聚集在一起,形成较大的鼓包,使纺制的原丝表面出现节状物。

### 第三节 木材液化物碳纤维原丝的结构研究

FTIR 分析方法是目前常用的材料结构分析方法,也是研究材料化学和物理结构及其表征的基本手段,在材料微观分析领域占有十分重要的地位(吴刚, 2002; 沈德言, 1982)。

#### 一、固化时间对木材液化物原丝结构的影响

图 4-2 和表 4-1 是不同固化时间下处理的木材液化物原丝的 FTIR 特征吸收峰及其归属。从图中可以看出,随着固化处理时间的延长,原丝  $3440\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1226\text{ cm}^{-1}$ 、 $1354\text{ cm}^{-1}$  处酚羟基特征吸收峰逐渐减弱,且向高波数方向移动; $1610\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ 、 $1455\text{ cm}^{-1}$  处苯环的骨架振动特征吸收峰强度也逐渐降低,说明固化时间的增加,使初始纤维中的酚羟基之间、酚羟基与固化液中  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  之间发生了大量的脱水缩合反应(刘春玲等, 2005)。 $2930\sim 2850\text{ cm}^{-1}$  处亚甲基 C—H 伸缩振动特征吸收峰随固化时间的延长而明显增加,相对应的  $1101\text{ cm}^{-1}$  处次甲基醚键以及  $1040\text{ cm}^{-1}$  处羟甲基吸收峰强度却随之逐渐减小,说明初始纤维中的部分次甲基醚键和羟甲基在酸性固化液中随固化时间的增加而逐

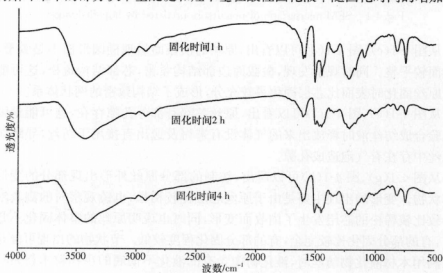


图 4-2 不同固化时间下木材液化物原丝红外光谱对比

Fig. 4-2 FTIR spectra of precursors at various curing time

渐转化为亚甲基键,原丝中的网状结构得到加强,力学性能大大提高。900~650  $\text{cm}^{-1}$  处芳环取代后 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰强度也逐渐减弱,说明随固化时间的增加,固化液中有更多的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 与苯环上的活性氢原子失水缩合发生交联反应,有利于原丝网状体系的形成。

从图中还可以发现,固化时间超过 2 h 以后,以上所述区域的吸收峰变化不大,这可能是由于随固化时间的延长,纤维表层和次表层先形成的网状固化层越来越致密,固化液中 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子进入纤维芯层的阻力增大(Liu *et al.*, 2005; 刘春玲等, 2005),继续增加固化时间,进入纤维芯层的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子数量会因此而逐渐减少,纤维分子内各官能团的相对变化趋势将不明显,导致原丝的 FT-IR 特征吸收峰变化较小。这也恰好证明了第三章的实验结果,即固化时间越长,原丝内形成的网状结构的速度相对下降,原丝的力学性能相对增加缓慢。

表 4-1 不同固化时间下木材液化物原丝的特征峰及其归属

Tab. 4-1 FTIR absorption peak location and assignment of precursors

吸收峰范围/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰主要归属
3440~3400	羟基—OH 伸缩振动
2930~2850	亚甲基的 C—H 伸缩振动
1610~1504	芳环 C=C 伸缩振动
1475, 1455	芳环 C—H 伸缩振动
1354	酚羟基的—OH 伸缩振动
1226, 1222	C—O 伸缩振动; O—H 弯曲振动
1172~1099	芳香族醚键 C—O—C 伸缩振动
1015~1002	羟甲基 C—O 伸缩振动
900~650	芳环 C—H 面外弯曲振动

## 二、木材液化物、纺丝液、原丝的结构研究

图 4-3 和表 4-2 是木材液化物、纺丝液、原丝的 FTIR 特征及其归属,从中可以看出,木材液化物纺丝液及原丝与液化产物在结构上发生了较大的变化,其峰形变化主要集中在低波段。

与木材液化物相比,纺丝液在 3417 $\text{cm}^{-1}$ 、1363 $\text{cm}^{-1}$  处的酚羟基宽谱带振动特征吸收峰变窄,1228  $\text{cm}^{-1}$  处酚羟基的 C—O 伸缩振动吸收峰强度减弱,1595 $\text{cm}^{-1}$ 、1512  $\text{cm}^{-1}$  处苯环的骨架 C=C 伸缩振动特征吸收峰强度降低,并在 1610 $\text{cm}^{-1}$  出现弱的吸收峰,说明在合成纺丝液的过程中液化物中的酚羟基

之间发生了脱水缩合反应, 纺丝液的聚合度增加, 分子质量增大;  $1454\text{ cm}^{-1}$  处苯环的骨架 C—H 伸缩振动特征吸收峰的明显增强, 可能是液化物中未完全反应的游离酚在合成纺丝液时继续进行反应的结果。纺丝液  $2933\text{ cm}^{-1}$  处亚甲基的 C—H 伸缩振动特征吸收峰没有发生明显变化,  $1172\text{ cm}^{-1}$  处次甲基醚键的吸收峰与液化物的 FTIR 无明显变化, 但  $1101\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度却明显增加, 而且  $1015\text{ cm}^{-1}$  处羟甲基的吸收峰消失, 相对应的新的吸收峰出现在  $1039\text{ cm}^{-1}$  处且强度较小, 说明在合成纺丝液的过程中, 液化物中有部分羟甲基之间进行缩合反应形成了热稳定性较差的次甲基醚键; 同时部分羟甲基也可以与芳环上未反应的活性点的氢原子失水缩合, 形成亚甲基键桥, 导致液化物从低分子的流动态转变成可拉丝的半固态的纺丝液(顾继友, 1999; 吴刚, 2002; 李坚, 2003; 刘春玲等, 2005)。液化物  $1703\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C=O 伸缩振动, 非共轭酮、羧基化合物和酯基的特征, 而在纺丝液中此吸收峰消失了, 说明液化物生成的醛类物质也参与了纺丝液体系的加成反应; 纺丝液中代表芳环单 H 取代的  $692\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰几乎消失, 代表芳环邻位、对位取代的  $832\text{ cm}^{-1}$ 、 $754\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰强度减弱, 其中  $832\text{ cm}^{-1}$  处比  $754\text{ cm}^{-1}$  处强度要减弱得多, 代表单独氢原子的  $883\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰出现多峰。说明在合成纺丝液的过程中, 加入的甲醛给与体(六次甲基四胺)先与液化物体系中具有较高活性的游离酚(液化中未反应完全的苯酚)上的活泼 H 进行加成反应形成新的羟甲基, 导致芳环中的取代基数目增多, 而纺丝液  $1039\text{ cm}^{-1}$  处出现的新的吸收峰以及  $883\text{ cm}^{-1}$  处的多峰也恰好反映了这点; 同时部分新生羟甲基又与芳环上邻、对位氢原子缩合, 对亚甲基键桥的形成也有部分的贡献(张衍等, 2003)。

表 4-2 木材液化物、纺丝液、原丝的 FTIR 图谱中吸收峰的归属

Tab. 4-2 FTIR absorption peak location and assignment of liquefied wood, spinning solution and precursors

吸收峰范围/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰主要归属
3440~3400	羟基—OH 伸缩振动
2940~2850	亚甲基的 C—H 伸缩振动
1703	C=O 伸缩振动, 非共轭酮、羧基化合物和酯基的特征
1610~1504	芳环 C=C 伸缩振动
1475, 1454	芳环 C—H 伸缩振动
1363~1353	酚羟基的—OH 伸缩振动

吸收峰范围/ $\text{cm}^{-1}$	吸收峰主要归属
1227~1222	C—O 伸缩振动; O—H 弯曲振动
1172~1099	芳香族醚键 C—O—C 伸缩振动
1015~1002	羟甲基 C—O 伸缩振动
900~650	芳环 C—H 面外弯曲振动

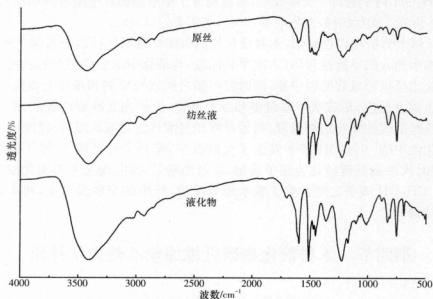


图 4-3 木材液化物、纺丝液、原丝红外光谱图

Fig. 4-3 FTIR spectra of liquefied wood, spinning solution and precursors

与木材液化物纺丝液相比,经固化处理的原丝  $3426\text{ cm}^{-1}$  处的酚羟基宽谱带振动特征吸收峰继续变窄,  $1353\text{ cm}^{-1}$  处的酚羟基特征吸收峰几乎消失,以及  $1222\text{ cm}^{-1}$  处酚羟基的 C—O 伸缩振动吸收峰明显减弱;  $1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $1475\text{ cm}^{-1}$ 、 $1454\text{ cm}^{-1}$  处苯环的骨架特征吸收峰变宽且峰形降低,说明在固化液的强酸作用下,原丝中较多的酚羟基之间、酚羟基与固化液中生成的  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  离子之间发生了大量的脱水缩合反应,原丝分子间的交联程度提高(Liu *et al.*, 2005; 刘春玲等, 2005; 郭昕昕等, 1999)。原丝  $2923\text{ cm}^{-1}$ 、 $2854\text{ cm}^{-1}$  处出现较强的亚甲基的 C—H 伸缩振动特征吸收峰; 同时  $1172\text{ cm}^{-1}$ 、 $1099\text{ cm}^{-1}$  处次甲基醚键的吸收峰明显减小, 而且  $1015\text{ cm}^{-1}$  处羟甲基的吸收峰消失, 相对应的新的吸收峰出现在  $1039\text{ cm}^{-1}$  处且强度较小, 说明原丝在固化处理过程中, 次甲基醚键转化为

亚甲基键,原丝体系中苯环之间较多的以热稳定性好的亚甲基键相连,使原丝的力学性能得到很大的提高,同时原丝的成纤性也大大增强,这与实验结果相一致(刘春玲等,2005;Pauline *et al.*,1997;)。900  $\text{cm}^{-1}$ ~650  $\text{cm}^{-1}$ 区间多个明显的相关芳香环中 C—H 面外摇摆振动的吸收峰在原丝中均发生了变化,692  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰完全消失;823  $\text{cm}^{-1}$ 、754  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰明显减弱;879  $\text{cm}^{-1}$  处出现代表单独氢原子新的吸收峰,说明经过固化处理后,原丝中的芳环与固化液中的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子进行了交联反应,对原丝分子中形成的亚甲基键贡献较大,原丝初步形成了网状结构(刘春玲等,2005;郭昕昕等,1999)。

从以上分析可以推断出,木材液化物制备碳纤维原丝可以分为两个阶段,液化物中加入的甲醛给与体(六次甲基四胺)与液化中未反应完全的游离苯酚进行加成反应形成新的羟甲基,同时羟甲基之间或羟甲基和苯环上活泼 H 之间发生缩合反应,形成次甲基醚键和亚甲基键,分子内交联程度较低,形成具有可拉丝的线性结构的纺丝液;初始纤维经过酸性固化液处理后,纤维中芳环与固化液中的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子发生了交联反应,苯环上的活泼 H 原子数量减少,同时次甲基醚键转化为亚甲基键,以及酚羟基之间、酚羟基与固化液中生成的 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 离子之间发生了脱水缩合反应,纤维的交联度增大,初步形成网状结构。

## 第四节 木材液化物碳纤维原丝的热力学性质

### 一、木材液化物、纺丝液、原丝的 TG 图谱

图 4-4、图 4-5 和表 4-3 分别是木材液化物、纺丝液、原丝的 TG、DTG 曲线及其主要参数。从中可以看出,液化物、纺丝液、原丝在相同的热解条件下,其热失重情况差异很大。按照表 4-3 将三种材料的热失重划分为三个阶段:

第一阶段,三种材料的 TG 曲线都较平缓,但相对来讲,液化物比纺丝液和原丝的下降趋势更明显,而且从 DTG 曲线上也可以明显地看到,液化物在 97  $^{\circ}\text{C}$  附近有峰出现,纺丝液和原丝未出现明显的峰形,说明在此阶段液化物比纺丝液、原丝的热失重较多,另外从其热失重率也可以说明这点。造成这种现象可能是由于液化物中比纺丝液、原丝中含有较多的游离苯酚以及少量的水分的原因。

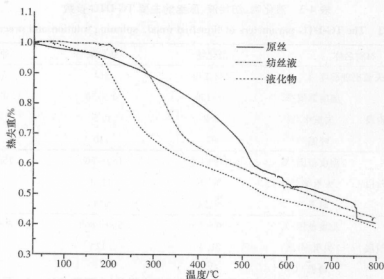


图 4-4 液化物、纺丝液、原丝 TG 曲线

Fig. 4-4 The dynamic DSC scans of liquefied wood, spinning solution and precursors

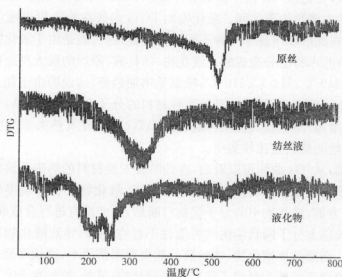


图 4-5 液化物、纺丝液、原丝 DTG 曲线

Fig. 4-5 The dynamic DSC scans of liquefied wood, spinning solution and precursors

表 4-3 液化物、纺丝液、原丝的主要 TG-DTG 参数

Tab. 4-3 The TG-DTG parameters of liquefied wood, spinning solution and precursors

材料名称	液化物	纺丝液	原丝
急剧失重出现温度/℃	222, 249	314	510
温度范围/℃	0~150	0~150	0~150
第一失重阶段			
失重率/%	3.2	0.2	2.8
峰温/℃	97	110	—
温度范围/℃	150~400	150~500	150~600
第二失重阶段			
失重率/%	36.9	41.3	43.3
峰温/℃	222, 249	314	510
温度范围/℃	400~800	500~800	600~800
第三失重阶段			
失重率/%	21.9	17	13
峰温/℃	524	—	748
残余重量比率/%	38	41.5	40.9

注：“—”代表在此阶段未出现峰温。

第二阶段,无论从 TG 的下降趋势还是从 DTG 的峰形变化,都表明此阶段是三种材料的主要热失重区间。液化物的 DTG 曲线在此阶段出现了两个相邻的肩峰,说明在此阶段出现了两种不同热解过程,这可能是由于液化物中含有少量未液化完全的木材组分造成的。液化物、纺丝液、原丝的最大反应速率分别出现在 222 ℃、249 ℃、314 ℃、510 ℃,峰温呈增加趋势,这说明由于加入了合成剂以及经过固化处理以后,原丝比其他两种材料的分子交联程度提高,分子聚合度增加,耐热性增加;原丝较其他两种材料的 DTG 曲线在其热失重温度处出现窄尖峰,表明原丝的热失重比较集中。

第三阶段,从 TG 曲线可以看出,在此阶段三种材料的热失重放缓。液化物在此阶段的热失重率较大,这可能由于:一方面,液化物中含有较多的小分子活性基团;另一方面,液化物中的分子链被打断后,由于没有进行合成和固化处理,体系中形成长链大分子网状结构的可能性不存在,从而导致液化物在高温段的热失重较大。而原丝比液化物、纺丝液的热失重率都要小,这说明经固化处理后的原丝在此阶段已经基本形成了稳定的碳网结构;另外,原丝在 748 ℃附近也出现了失重行为,这可能是原丝通过第二阶段的热解重组后又发生了二次的热解重组。

从残余重量的比率可以看出,原丝和纺丝液比液化物的热稳定性好,这与原丝和纺丝液体系中初步形成的网状交联结构有关。



## 二、木材液化物原丝的 DSC 图谱

从图 4-6、表 4-4 不同升温速率下原丝的 DSC 曲线和峰顶温度分布可以看出,木材液化物原丝的 DSC 曲线在  $0\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  存在两个明显的放热峰,表明在此温度范围内存在两种反应速率明显不同的分解反应;随着升温速率的增加,原丝的 DSC 曲线的放热峰向高温方向移动,放热峰的峰形加宽变大。升温速率从  $5\text{ K/min}$  增加到  $40\text{ K/min}$ ,原丝  $T_{P1}$  从  $621.49\text{ K}$  升高到  $719.75\text{ K}$ ,  $T_{P2}$  从  $745.53\text{ K}$  升高到  $835.87\text{ K}$ ,这说明升温速率增加,单位时间产生的热效应增大,热惯性也越大,产生的温度差就越大,放热峰会相应的向高温移动。

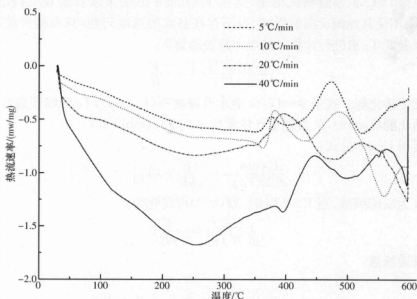


图 4-6 不同升温速率的原丝 DSC 曲线

Fig. 4-6 The dynamic DSC scans of precursors at different heating rates

表 4-4 不同升温速率的峰顶温度

Tab. 4-4 The two  $T_P$ -S at different heating rates

升温速率 $\beta/(^{\circ}\text{C/min})$	峰顶温度 $T_{P1}/\text{K}$	峰顶温度 $T_{P2}/\text{K}$
5	621.49	745.53
10	655.65	757.27
20	668.82	794.03
40	719.75	835.87

### 三、木材液化物原丝热解反应动力学

#### (一) 理论基础

为了进一步了解原丝形成过程及其机理,以及原丝热分解机理,利用不同方法求出分解过程的活化能和反应级数等动力学参数。由于木材液化物原丝的动态 DSC 在 0~600 °C 存在两个放热峰,表明在此温度范围内存在两种反应速率明显不同的分解反应,因而难以应用某一模型来求算整个反应过程的动力学参数。根据 DSC 非等温测试结果,运用 Kissinger 方法来求算表观反应活化能  $E_a$ ,该法不受其他副反应的影响,也不存在基线的选取问题,只根据升温速率  $\beta$  和峰顶温度  $T_P$  来进行计算。基本方程表达如下:

$$\frac{d[\ln(\beta/T_P^2)]}{d[1/T_P]} = -\frac{E}{R} \quad (4.1)$$

估算反应活化能。式中  $\beta = dT/dt$  表示升温速率(K/min),  $T_P$  为峰顶温度,  $E$  为表观活化能(J/mol),  $R$  为理想气体常数 8.314 J/(mol · K)。

然后运用 Crane 公式:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d[1/T_P]} = - \left| \frac{E}{nR} + 2T_P \right| \quad (4.2)$$

式中  $n$  为反应级数,当  $E \gg 2T_P$  时,则(4.2)可简化为:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d[1/T_P]} = -\frac{E}{nR} \quad (4.3)$$

求出反应级数。

#### (二) 原丝热解反应动力学分析

根据公式(4.1),通过  $\ln(\beta/T_P^2)$  对  $(1000/T_P^{-1})$  作图,可得到线性关系较好的两条直线,其结果见图 4-7。通过拟合直线的斜率,可以分别计算出原丝第一个峰对应的表观活化能为 69.36 KJ · mol<sup>-1</sup>,第二个峰对应的表观活化能 59.02 KJ · mol<sup>-1</sup>。根据公式(4.3),计算出第一个峰的热解过程的反应级数为 0.862,第二个峰的热解过程的反应级数为 0.734。

从两个峰对应的活化能来看,第二个峰比第一个峰的表观活化能少 10.34 KJ · mol<sup>-1</sup>,说明第二个峰的热分解速率比第一个峰的大;两个峰的反应级数都不为整数,且小于 1,说明两次分解反应都比较复杂。

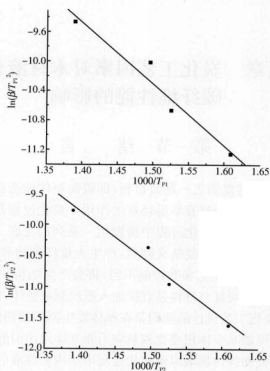


图 4-7  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $(1000/T_p)$  的线性关系

Fig. 4-7 Lines of  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $(1000/T_p)$

## 第五章 炭化工艺因素对木材液化物 碳纤维性能的影响

### 第一节 绪 言

炭材料设计的关键要素之一是原材料,即碳前驱体的选择。碳前驱体确定后,炭化工艺对炭材料性能起着举足轻重的作用。炭化过程是碳纤维结构和性能转变的关键时期,原丝在炭化过程中将发生一系列的交联、裂解、缩合等化学反应,由此造成的结构转变既复杂又剧烈,产生大量挥发物和煤焦油,纤维将损失约 50% 的重量,如果各工艺参数控制不当,将会产生结构缺陷,降低最终碳纤维性能。而且许多炭/炭复合材料是直接加入原丝制成胚体,然后和基体同时炭化成为碳纤维。炭化工艺设计的原则是在基体发生剧烈的热解反应温度区间内降低升温速率,尽可能减少体积变化和热应力相互作用而引起的炭/炭复合材料的缺陷。因此,研究和探讨影响原丝炭化过程中结构和性能的主要工艺因数,选择适宜的工艺条件来制备高性能的碳纤维对碳纤维的制备和炭/炭复合材料的制备具有重要意义。

国内外许多文献只关注在碳纤维原丝的制备、预氧化和石墨化工艺方面,而对炭化工艺的研究较少。Fitzer 等(1986)在研究 PAN 基碳纤维时发现,炭化升温速率也是影响碳纤维性能的关键因素。炭化温度对碳纤维的拉伸强度和模量的影响比较大。Moreton 等(1967)研究聚丙烯碳纤维时发现,在 1200~1500 °C 以下,碳纤维随着炭化温度的提高,其拉伸强度和模量逐渐增加,超过 2500 °C 后,模量继续增加,但强度却开始下降。炭化过程中施加张力可以有效地提高炭化纤维性能,Schalamch(1973)通过对纤维素纤维在炭化过程中施加张力,提高了所形成聚合物结构的择优取向度,使碳纤维的拉伸模量从 42 GPa 增至 68 GPa。Yoshida 等(2005)以淀粉作为木材的替代模型,将其液化物制备成生物质酚醛树脂,纺丝后在 HCHO 的酸性溶液中使纤维固化,在 N<sub>2</sub> 气中 900 °C 炭化得到拉伸强度为 10~139 MPa 的生物质酚醛基碳纤维。

李丽娅等(2000)利用正交实验,探索了 PAN 基预氧丝的炭化工艺条件,讨论了升温速度、炉内气压和张力的对最终获得的聚丙烯腈基碳纤维性能的影响。研究结果表明,采用适宜的炭化工艺条件,在 1000 °C 炭化时,可制得拉伸强

度为 2.79 GPa, 拉伸模量为 278.8 GPa 的聚丙烯腈基碳纤维。李文翠等(2000)以间甲酚为原料, 经溶胶-凝胶合成、酸洗老化、超临界干燥得到有机气凝胶, 进一步炭化得炭气凝胶。采用正交试验方法重点考察了炭化工艺条件对炭气凝胶结构和性能的影响。结果表明: 影响炭化的工艺条件顺序为: 升温速率 > 炭化终温 > 恒温时间, 最佳炭化条件下制得的炭气凝胶的密度为  $0.389 \text{ g/cm}^3$ 。

碳纤维原料的不同将会导致其炭化工艺也各不相同, 木材液化物作为全新的碳纤维原料, 需要对其炭化工艺条件进行详细的探讨, 从而为制备高性能的木材液化物碳纤维及其应用提供炭化工艺理论。通过测定木材液化物原丝在不同炭化工艺条件下其拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、炭化得率的变化, 研究炭化工艺条件对其的影响; 同时, 为弄清楚木材液化物碳纤维原料对其性能的影响, 还通过改变木材液化时原料中苯酚/木材值的不同, 对其制备的原丝及碳纤维的性能进行了研究。

## 第二节 炭化工艺因素对碳纤维性能的影响

### 一、试验方法

#### (一) 试验材料

将木材液化物原丝放入炭化炉中, 在  $\text{N}_2$  保护下 ( $\text{N}_2$  流量为  $100 \text{ ml/min}$ ) 以设定的升温速度 ( $2 \sim 8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) 均匀加热到炭化温度 ( $800 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 炭化一定的时间 ( $30 \sim 120 \text{ min}$ ) 后自然冷却到室温, 最终得到碳纤维。

#### (二) 试验方法

将纸框法制备的样品, 用纤维强力仪测定其力学性能, 取其算术平均值。

木材液化物碳纤维炭化率用下式计算:

$$\text{炭化得率} = \frac{\text{炭丝质量}}{\text{原丝质量}} \times 100\% \quad (5.1)$$

### 二、炭化温度对碳纤维性能的影响

图 5-1(a)、图 5-1(b) 是炭化温度对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和炭化得率的影响。

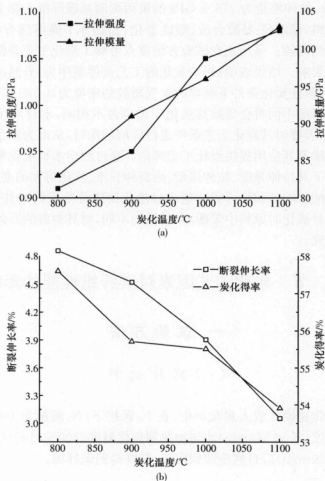


图 5-1 炭化温度对碳纤维性能的影响

(炭化升温速率: 4 °C/min, 炭化时间: 60 min)

Fig. 5-1 Effect of carbonized temperature on properties of carbon fiber

(Heating rate 4 °C/min, time 60 min)

从图 5-1(a)可以看出,木材液化物碳纤维的拉伸强度和拉伸模量随炭化温度的升高而几乎呈线性增加。炭化温度从 800 °C 增加到 1100 °C,碳纤维的拉伸强度从 0.91 GPa 增加到 1.08 GPa,拉伸模量从 83 GPa 增加到 103 GPa,其值分别增加了 19% 和 24%。其中拉伸强度在炭化温度从 900 °C 增加到 1000 °C 时,数值增加的幅度较大,增加了 11%,其值达到了 1.05 GPa;随后炭化温度的增加对其强度的增加影响不明显。这表明木材液化物原丝在经过炭化后,其分

子间通过脱除 H、O、N 等非 C 原子以及放出  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、水分等物质,形成了主要由 C 元素组成的芳环二维平面网状乱层类石墨结构的碳纤维;在炭化温度 1000  $^{\circ}\text{C}$  以后获得的木材液化物碳纤维其内部形成了较稳定的碳网结构,且取向度较好、石墨化程度较高,碳纤维强度明显提高。

从图 5-1(b)可以看出,木材液化物碳纤维的断裂伸长率随炭化温度的增加呈线性下降,同时碳纤维的得率也逐渐降低。炭化温度从 800  $^{\circ}\text{C}$  增加到 1100  $^{\circ}\text{C}$  时,碳纤维的断裂伸长率从 4.74% 下降到 2.93%,降幅为 38%;其中较大降幅出现在炭化温度从 1000  $^{\circ}\text{C}$  增加到 1100  $^{\circ}\text{C}$  时,降幅达 23%。由于碳纤维的是脆性材料,其断裂伸长率较低,虽然可以使其承受很高的应力而几乎不产生伸长,但却降低了其耐冲击性。利用木材液化物制备的碳纤维其断裂伸长率明显高于其他种类的碳纤维,有利于提高碳纤维的耐冲击性。

木材液化物碳纤维的炭化得率随炭化温度的提高而逐渐降低,这可能是由于炭化温度越高,碳纤维的含碳量越接近 100%,那么在炭化过程中从原丝中脱除的非 C 元素的数量增加,同时这些非 C 元素很难以原子或分子从原丝中脱离,需要与其他的元素组成相应的物质,这也使得原丝中的部分碳损失,从而使碳纤维炭化得率下降。木材液化物碳纤维的炭化得率平均在 55% 左右,远远高于纤维素碳纤维的炭化得率(30% 左右)。

### 三、升温速率对碳纤维性能的影响

图 5-2(a)、图 5-2(b)是炭化升温速率对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和炭化得率的影响。

从图 5-2(a)中可以看出,碳纤维的拉伸强度和模量随着炭化升温速率的增加而逐渐降低,其影响变化主要分为两个阶段:第一阶段为炭化升温速率从 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  增加到 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时,强度和模量下降较快,其中碳纤维拉伸强度从 1.08 GPa 降到 0.95 GPa,拉伸模量从 102 GPa 降为 91 GPa,分别下降了 12% 和 11%;第二阶段为炭化升温速率从 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  增加到 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时,虽然升温速率增加了 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,但对碳纤维的强度和模量影响较小,其拉伸强度和模量仅分别下降了 2% 和 4%。这说明炭化升温速率在 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下时,升温速率的变化对碳纤维的力学性能影响较明显,超过 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以后,升温速率的增加对碳纤维的强度和模量的改变较小。这主要是由于升温速度越大,会导致低温炭化区脱氢、脱水等反应速度加快,造成碳纤维中有空隙、裂缝等缺陷产生,降低了碳纤维的强度和模量,因此,低炭化升温速率可以获得高强度、高模量的碳纤维。

从图 5-2(b)中可以看出,炭化升温速率的增加导致木材液化物碳纤维断裂

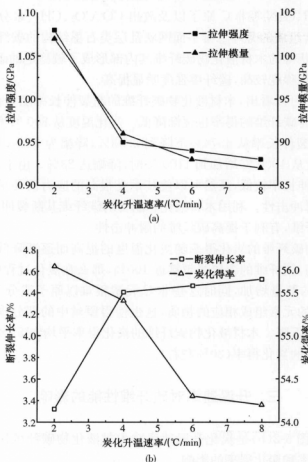


图 5-2 炭化升温速率对碳纤维性能的影响

(炭化温度:900 °C,炭化时间:60 min)

Fig. 5-2 Effect of carbonized heating rate on properties of carbon fiber

(Carbonized temperature 900 °C, time 60 min)

伸长率的增大,但其炭化得率却降低。炭化升温速率从 2 °C/min 增加为 8 °C/min 时,碳纤维断裂伸长率由 3.32% 增加为 4.52%,增加了 36%;其中最大增幅出现在炭化升温速率从 2 °C/min 增加为 4 °C/min 时,增幅达 33%,随后再增加炭化升温速率,碳纤维的增幅很小,平均增幅仅 1.5%。

碳纤维的炭化得率随炭化升温速率的增加虽然呈下降趋势,但是总体降幅不大,炭化得率基本在 54.2% ~ 55.8%。相比较而言,炭化升温速率从 4 °C/min 增加为 6 °C/min 时,炭化得率比其他阶段的降低较明显。



## 四、炭化时间对碳纤维性能的影响

图 5-3(a)、图 5-3(b)是炭化时间对木材液化物碳纤维拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、炭化得率的变化影响。

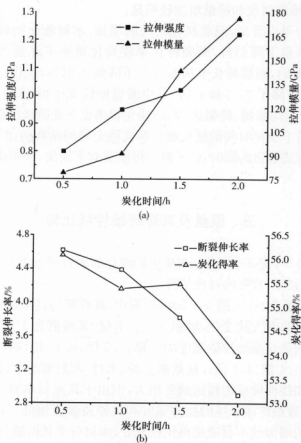


图 5-3 炭化时间对碳纤维性能的影响

(炭化温度:900℃,炭化升温速率:4℃/min)

Fig. 5-3 Effect of carbonized time on properties of carbon fiber

(Carbonized temperature 900℃, heating rate 4℃/min)

从图 5-3(a)可以看出,拉伸强度和模量随炭化时间的增加而增加明显。炭化时间从 0.5 h 增加到 2 h 时,拉伸强度从 0.8 GPa 增加到 1.22 GPa,拉伸模量从 79 GPa 增加到 176 GPa,分别增加了 53% 和 123%。其中拉伸模量的最大增

幅出现在炭化时间从 1.5 h 增加为 2 h 时,增幅为 20%;炭化时间从 1 h 增加为 1.5 h 时,拉伸模量增加明显,增幅为 57%。实验发现,在炭化温度为 900 °C 时,炭化时间对木材液化物碳纤维的强度和模量的影响较炭化温度和升温速率明显。这可能是由于较长的炭化时间有利于碳纤维内部形成稳定的碳网结构,以及有利于形成的芳环平面增大,同时也使其排列更加规整,提高了其择优取向度,从而使碳纤维的强度和模量增加较明显。

从图 5-3(b)可以看出,随着炭化时间的增加,木材液化物碳纤维的断裂伸长率和炭化得率呈下降趋势,断裂伸长率较炭化得率下降显著。炭化时间从 0.5 h 增加到 2 h 时,断裂伸长率从 4.63% 下降到 2.91%,炭化得率从 56.1% 下降到 54%,分别下降了 37% 和 4%。其中断裂伸长率在炭化时间从 1.5 h 增加为 2 h 时出现较大的减幅,降幅达 24%;炭化得率也在此阶段出现了较大的降幅。这可能是由于炭化时间的延长而在形成稳定碳网结构的过程中,非 C 元素进一步以各种方式逸出的同时,C 元素也可能受到了损失,使得碳纤维的炭化得率下降。

## 五、原丝及其碳纤维性能比较

表 5-1 和图 5-4 是不同木材/苯酚值的液化物碳纤维及其原丝拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率、直径的对比情况。

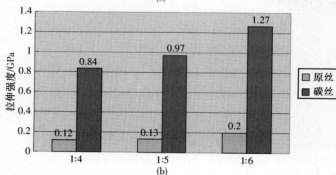
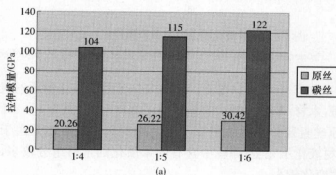
从表 5-1 和图 5-4(a)、图 5-4(b)可以看出,碳纤维与其原丝在拉伸强度和拉伸模量上发生了非常大的变化,增幅巨大。木材/苯酚值为 1:4、1:5、1:6 制备的碳纤维分别是其原丝拉伸强度的 7 倍、7.5 倍、6.35 倍,而拉伸模量也是其原丝的 5.2 倍、4.4 倍、4.1 倍。从数据上看,木材/苯酚值越大,其碳纤维与原丝相比拉伸强度和拉伸模量增幅比例要稍大,但由于其原丝本身拉伸强度和拉伸模量值较小,导致最终碳纤维的拉伸强度和拉伸模量值偏低。这可能是由于原料中苯酚含量的增加使木材液化得比较充分,木材分子长链被打断,更多的木材大分子变成低分子,使液化产物活性增强,结构中有更多的酚化物质产生,酚化物质越多,原丝固化得越完全,其强度增加越明显;固化后的原丝结构已经稳定,其炭化过程结构的变化应该相同,也就是说其碳纤维强度和模量增加的比例应该相同,而且对碳纤维强度的增加起决定性主导地位,但由于其原丝中可能还存在有未被酚化的木材组分,而这些组分在炭化过程中对碳纤维的强度增加也起到了辅助作用,即原丝中未被酚化的木材组分越多,对其碳纤维强度的增加辅助作用越大,从而导致原料中苯酚含量小的碳纤维其拉伸强度和拉伸模量比原料中苯酚含量大的碳纤维增幅比例稍大。

研究发现,原丝的断裂伸长率随炭化温度的增加而越来越小,逐渐接近 0.5%,如果消除纤维内部与表面缺陷、内应变区等因素,其值也可达到 3% 以上。从表 5-1 和图 5-4(c)可以看出,不同木材/苯酚值制备的碳纤维,其断裂伸长率都比原丝的大,木材/苯酚值越小增加越大。木材/苯酚值为 1:4、1:5、1:6 制备的碳纤维比其原丝断裂伸长率分别增大了 11%、23.4%、35.9%,这可能与制备原丝的原料,即与木材液化物复杂的组分和结构以及合成的纺丝液性质有关。

表 5-1 木材液化物原丝与碳纤维的性能

Tab. 5-1 Properties of precursors and carbon fiber prepared by liquefied wood in phenol

木材/苯酚值		拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	直径/ $\mu\text{m}$
1:4	原丝	0.12	20	2.55	29
	碳纤维	0.84	104	2.83	24
1:5	原丝	0.13	26	2.61	33
	碳纤维	0.97	115	3.22	28
1:6	原丝	0.20	30	2.84	29
	碳纤维	1.27	122	3.86	22



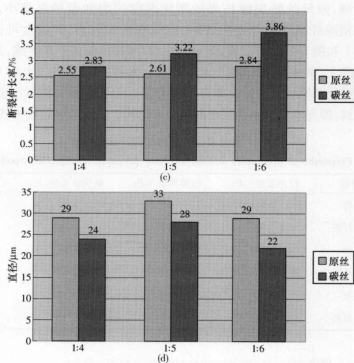


图 5-4 木材液化物原丝与碳纤维性能对比柱状图

Fig. 5-4 Properties of precursors and carbon fiber prepared by liquefied wood

从表 5-1 和图 5-4(d)可以看出,不同木材/苯酚值液化物原丝炭化后其直径都发生了收缩,木材/苯酚值越大收缩较小。木材/苯酚值为 1:4、1:5、1:6 的碳纤维比其原丝直径分别减小了 17%、15%、24%。这可能是由于原料中苯酚含量较少,木材液化不完全,原丝中含有的未液化的木材组分较多,从而导致炭化的原丝收缩变化较小。

## 第六章 木材液化物碳纤维的微结构及表面性质

### 第一节 绪 言

碳纤维具有良好的机械性能、抗腐蚀性能、导电和导热性能,成为复合材料增强材料的主要填料,得到广泛的应用。这些特性主要与碳纤维的微观结构密不可分,研究发现,碳纤维是不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列的物质,是由 $SP^2$ 碳组成的六角形网面层状堆积物,碳所组成的微晶是碳纤维的显微结构单元,层间距 $d_{(002)}$ 约为 $0.3360\sim 0.3440\text{ nm}$ ,各平行层堆积不规则,缺乏三维有序排列,呈乱层结构;其层面主要以C原子共价键相结合,而层与层之间是以范德华力相连接,属各向异性炭材料(沈曾民,2003)。

目前国内外对各种炭材料的结构和性能做了大量的基础性研究。Yoshida(2005)等对淀粉制备的生物质碳纤维的微观结构、机械性能、比表面积等方面做了研究,发现炭化温度是碳纤维内部孔隙形成的关键因素,其等温吸附线属I型。我国的刘春玲(2006)等研究了不同交联程度的酚醛纤维炭化后的结构和性能的变化,发现具有高度交联化的酚醛纤维,交联程度低的分子相对较少,热解过程中低分子逸出量少,形成的孔道也相对较少,参与交联缩合的分子相对较多,有利于六方晶系碳的形成,由此导致适当温度下炭化所获碳纤维炭化收率高、孔容小、机械拉伸强度和导电率相应较高。涂建华(2005a,2005b)等采用显微激光拉曼光谱,考察了以热固性酚醛树脂为原料制备玻璃炭过程中碳结构的变化特征,结果表明 $773\text{ K}$ 以上制备的样品其一级拉曼光谱D线波数为 $1346\text{ cm}^{-1}\sim 1354\text{ cm}^{-1}$ ,G线为 $1591\text{ cm}^{-1}\sim 1599\text{ cm}^{-1}$ ;样品的无序度 $R$ 值随温度升高而减小,石墨微晶的大小随温度升高从 $1.86\text{ nm}$ 增加到 $3.28\text{ nm}$ ;研究进一步发现 $1173\text{ K}\sim 1373\text{ K}$ 和 $1573\text{ K}\sim 1773\text{ K}$ 温度区间则是玻璃碳结构转变较快的阶段。周德凤(2005b)等通过X射线衍射和激光拉曼光谱等手段研究了酚醛树脂中加入 $ZnCl_2$ 的比例不同对热解材料孔径、孔容、比表面积、层间距等微观结构的影响,发现加入 $ZnCl_2$ ,材料的 $d_{(002)}$ 变小,石墨化程度提高;当 $ZnCl_2$ 比例由 $1:0$ 增加到 $1:4$ ,热解材料的孔径基本由无孔扩大到 $6.7\text{ nm}$ ,孔容由 $0.025\text{ cm}^3/\text{g}$ 显著增加到 $1.661\text{ cm}^3/\text{g}$ ,比表面积由 $22.6\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $1194\text{ m}^2/\text{g}$ 。

另外,木质炭材料的结构和性能研究也逐渐受到关注。涂建华(2006)等采用X射线衍射和激光拉曼光谱,研究了以烟杆和酚醛树脂为原料制备木质陶瓷炭化过程中结构的变化特征。研究结果表明,炭化温度的升高可以使木质陶瓷XRD谱图中衍射峰增加,强度增大,同时木质陶瓷中石墨微晶的平均层间距 $d_{(002)}$ 减小,堆积厚度增加,微晶直径在973 K出现转折点;木质陶瓷的拉曼光谱图为典型的类石墨炭材料的拉曼谱图,只出现了表征无序结构的D线和表征石墨结构的G线,且表征无序化度的二者积分强度比R值随炭化温度的升高先增后减,而微晶直径La值表现出与R值相反的规律;两种分析方法的结果较为一致,均表明木质陶瓷结构在973 K发生根本改变。黄彪(2006a, 2006b)等采用扫描电子显微镜、全自动比表面积及孔径分析仪观察与研究了杉木间伐材在不同炭化温度下碳化物的微观结构、孔径分布、比表面积等,揭示了不同炭化温度下孔隙的形成特点与演变规律。实验表明,炭化温度对碳化物的比表面积与比孔容积特性影响很大,较高温度的碳化物具有较发达的孔隙结构与较高的比表面积;另外炭化条件对碳化物石墨化程度、微晶结构等影响较大,700℃是关键的炭化温度。

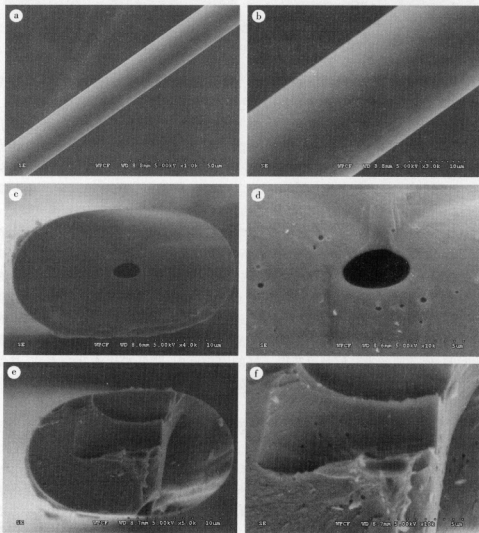
木材液化物具有独特的性能,国内外未曾有其制备碳纤维的相关报道,而其炭材料的微观结构研究更少。为了从微观角度解释木材液化物碳纤维的性能变化,通过利用扫描电镜、X射线衍射、拉曼光谱等对不同炭化条件下木材液化物碳纤维的形态特征、微观结构、比表面积和孔隙结构的变化进行了详细的研究,从而获得炭化过程中木材液化物碳纤维内部微结构的变化规律,并为用其微观结构的变化来诠释木材液化物碳纤维性能的变化提供科学的理论依据。

## 第二节 木材液化物碳纤维的形态特征

碳纤维属于乱层石墨结构,具有显著的皮芯结构(skin-core structure)。其表皮层结构致密,取向度高;芯部排列紊乱,折叠皱褶多,孔隙多。Watt等(1966)首先提出“皮”、“芯”结构的概念,认为皮层在预氧化时先形成稳定结构,芯层因受扩散控制而反应缓慢,炭化后表层比芯层有更高的取向结构,更有可能形成中空碳纤维。研究发现,碳纤维的径向结构主要与原丝类型、预氧化程度、炭化时间和最高炭化温度等有关。同时,研究者还发现,碳纤维皮芯间的微结构差异在很大程度上取决于纺丝凝固时的条件。

图6-1是木材液化物碳纤维表面和断面的电子扫描电镜图。从图6-1(a)、图6-1(b)可以看出木材液化物碳纤维表面无明显的孔隙结构,也没有发现表面沉积物,在将其表面放大3000倍的情况下未曾发现其表面具有沿轴向排列的沟槽,碳纤维表面比较平滑。

从图 6-1(c)、图 6-1(e)可以看出木材液化物碳纤维与其原丝的断面形状基本相同,断面形状为椭圆形,断面比较平滑,这主要是由于纺丝过程中收丝辊转动时的受力不均造成的。如图 6-1(d)、图 6-1(f)可以看出碳纤维的断面有气孔,气孔主要分布在断面的中心部位,特别是在个别碳纤维的断面中心出现了较大的气孔;另外从碳纤维的断面可以观察发现,碳纤维的断面边部结构比较致密,无明显孔隙,中心部分结构较稀疏,孔隙较多,说明木材苯酚液化物碳纤维也存在皮芯结构。这主要是由于原丝在固化时表层先于芯层固化,而且固化得较充分,形成了较好的体形网状结构,导致炭化后碳纤维表皮层比芯部结构致密,取向度高,孔隙少。



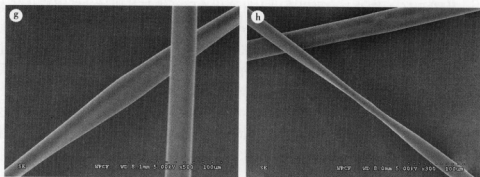


图 6-1 木材液化物碳纤维 SEM 图

Fig. 6-1 SEM micrograph of carbon fibers prepared by liquefied wood

碳纤维属于脆性材料,抗拉强度受控于各种各样的缺陷,包括内部空洞和表面空洞、裂纹和污染物。从图 6-1(c)、图 6-1(d)、图 6-1(e)、图 6-1(f)、图 6-1(g)、图 6-1(h)可以看出木材苯酚液化物碳纤维主要存在孔隙缺陷。碳纤维中除了大量的微孔外,还有大孔的存在。从图 6-1(g)、图 6-1(h)是在做电镜观察时前期的抽真空造成碳纤维形状发生了变化,表面部分出现了沟槽、变细等。这说明,一是木材液化物碳纤维内部分布着空洞大小不一的孔隙;二是这种孔隙在碳纤维内部是不连续分布的。这些缺陷的存在不但可以导致碳纤维的强度降低,而且使其强度的变异性增大。根据经典的 Griffith 脆性材料能量理论,裂纹愈长,强度愈低。韦伯尔(weibull)认为断裂始于最大缺陷存在的最弱连接处,缺陷随机分布具有体积效应,体积愈大,缺陷出现的概率愈多,强度愈低;缺陷的随机分布致使强度出现分散性。因此,为了减少木材液化物碳纤维的孔隙缺陷,提高其碳纤维的强度可以采取以下几种措施:控制纺丝液的合成条件以降低合成时气泡的释放量,减少原丝中存在的气泡;纺织直径较细的原丝,增加原丝的固化时间,保证原丝表芯层都可获得较好的固化反应;降低炭化的升温速率,避免炭化过程中大量气体逸出,形成较大孔隙(贺福,2004,1995;沈曾民,2003)。

### 第三节 木材液化物碳纤维的 XRD 研究

XRD 法是研究炭材料微观结构和石墨化程度的最有效方法之一。Johnson 和 Watt 于 1966 年首先根据 X 射线分析研究指出,碳纤维中的碳是以乱层结构形式存在的。碳纤维的广角 X 射线衍射图表明,(002)沿赤道取向,而(100)部分沿子午线取向。碳纤维的石墨微晶生长规律、微结构的变化以及材料的石墨



化程度都可以通过其 XRD 谱线获得相关的数据。

图 6-2 是木材液化物原丝及其在 400~1000 °C 炭化温度下制备的碳纤维的 X 射线衍射光谱图。

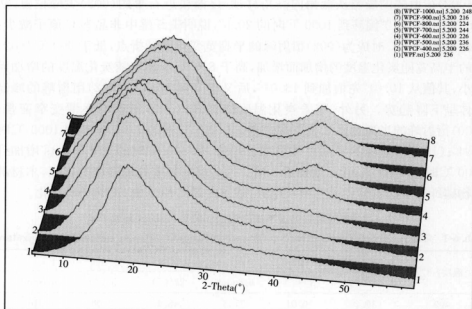


图 6-2 不同炭化温度下碳纤维 XRD 谱图

Fig. 6-2 X-ray diffraction profiles of carbon fibers in different carbonized temperature

从图 6-2 的谱图中可以看出,所有试样的衍射峰都为弥散的宽峰,木材液化物原丝只在  $18.8^\circ$  出现了 (002) 衍射峰,未出现 (100) 衍射峰,且峰形较宽,说明木材液化物原丝属非晶态结构。随着炭化处理温度的提高,木材液化物碳纤维的 X 射线衍射峰发生了明显的变化。炭化温度在 400 °C 以上处理的木材液化物碳纤维比其原丝的 (002) 衍射峰明显增强,并且其 (002) 衍射峰出现宽化。这可能是由于合成木材液化物纺丝液时,未能将液化物反应完全,使得制备的原丝中保留了部分未反应完全的木材液化物,高温炭化条件下这部分木材液化物发生了变化,从而导致碳纤维的 (002) 衍射峰区域变宽。同时,除了 (002) 衍射峰发生变化外,400 °C 以上处理的木材苯酚液化物碳纤维都出现了较明显的 (100) 衍射峰,且炭化处理温度越高, (100) 衍射峰越突出并逐渐趋于狭窄。这说明,随炭化处理温度的升高,木材液化物碳纤维中石墨微晶的含量增加且微晶中层与层之间的排列更趋于规整;碳纤维的微晶大小增大,其取向度增加,碳纤维在炭化温度升高的过程中结构发生了根本性的变化,其内部微观结构逐步趋于有序化

(Yoshida *et al.*, 2005; 刘春玲等, 2004; 章颂云等, 2004; 汪树军, 2000)。

表 6-1 是对不同炭化温度下木材液化物碳纤维 X 射线数据处理获得的 (002)、(100) 峰的基本参数。从表 6-1 可以发现, 随着炭化温度的提高, 碳纤维的 (002) 衍射峰的峰位从低角向高角移动, 逐渐接近石墨的 (002) 尖峰位置, 从 400 °C 下的 18.2° 偏移到 1000 °C 时的 20.6°, 说明碳纤维中非晶态 C 原子减少; 炭化温度 800 °C 时成为 (002) 衍射峰的半高宽变化的转折点, 低于 800 °C (002) 峰的半高宽随炭化温度的增加而增加, 高于 800 °C 半高宽随炭化温度的增加而减小, 其值从 10.01° 先增加到 13.04°, 后又下降到 12.59°; (002) 衍射峰的峰高总体呈下降趋势。另外, 随着炭化温度的提高, (100) 衍射峰逐渐变窄变强; (100) 衍射峰的半高宽逐渐呈下降趋势, 从 400 °C 下的 7.08° 减少到 1000 °C 时 5.04°; (100) 衍射峰的峰高总体呈增长趋势, 从 400 °C 时的 316 counts 增加到 1000 °C 时的 1407 counts, 增加近 3 倍。这些表明随着处理温度的提高, 木材液化物碳纤维中的石墨微晶有增长趋势, 基体内部 C 原子由  $SP^3$  向  $SP^2$  转化。

表 6-1 不同炭化温度下碳纤维的 (002)、(100) 峰基本参数

Tab. 6-1 The results of X-ray diffraction for carbon fibers in different carbonized temperature

温度/ °C	002			100		
	$2\theta/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$h/\text{counts}$	$2\theta/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$h/\text{counts}$
400	18.2	10.01	7748	43.6	7.08	316
500	18.2	10.84	8130	43.3	6.02	386
600	18.4	12.19	7300	43.6	5.88	638
700	19.3	12.95	6337	44.3	5.36	1027
800	19.8	13.04	6436	44.5	5.41	1313
900	19.8	12.99	6158	44.6	5.49	1356
1000	20.6	12.59	5742	44.7	5.04	1407

表 6-2 是根据谢乐 (Scherrer) 公式和布拉格 (Bragg) 公式计算得到不同炭化温度下木材苯酚液化物碳纤维的 XRD 结构参数。一般  $d_{(002)}$  值可以用来评价炭材料的石墨化程度,  $d_{(002)}$  值越小, 炭材料的石墨化程度越高。从表中可看出,  $d_{(002)}$ 、 $d_{(100)}$  随炭化温度的升高而减小, 但  $d_{(002)}$  值对温度的变化更为敏感, 这与一般炭材料的测试结果是一致的。炭化温度从 400 °C 增加到 1000 °C 时,  $d_{(002)}$  值从 0.4870 nm 减少到 0.4306 nm,  $d_{(100)}$  值从 0.2073 nm 减少到 0.2024 nm, 说明炭化处理温度升高使木材液化物碳纤维的石墨微晶层间距和面间距都减小了, 其结构逐渐向理想石墨结构转变。但木材苯酚液化物碳纤维  $d_{(002)}$  值不但始终大于石墨的 (002) 晶面间距 (0.3354 nm), 而且也远大于一般的在 1000~1350 °C 左

右处理的焦炭的(002)晶面间距(0.3440 nm),这一方面表明,木材液化物碳纤维随炭化温度的升高难以石墨化,但其结构随着炭化温度的升高趋于规整和有序;另一方面说明,由于木材液化物成分的复杂,其原丝在其炭化过程中发生了比一般炭材料较为复杂的结构变化。

表 6-2 不同炭化温度下碳纤维的 XRD 结构参数

Tab. 6-2 Structure parameter of X-ray diffraction for carbon fibers in different carbonized temperature

温度/℃	$d_{(002)}/\text{nm}$	$d_{(100)}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$L_c/d_{(002)}$	$g/\%$
400	0.4870	0.2073	0.8034	1.6426	1.6502	-16.61
500	0.4869	0.2087	0.7419	1.5168	1.5239	-16.61
600	0.4817	0.2073	0.6599	1.3492	1.3702	-16.00
700	0.4594	0.2042	0.6220	1.2717	1.3541	-13.41
800	0.4480	0.2033	0.6182	1.2639	1.3803	-12.08
900	0.4479	0.2029	0.6206	1.2687	1.3856	-12.07
1000	0.4306	0.2024	0.6411	1.3107	1.4887	-10.07

图 6-3 反映的是不同炭化温度下样品中石墨微晶中石墨片层堆积厚度  $L_a$  值和平面尺寸  $L_c$  值的变化。从表 6-2 和图 6-3 可以看出,石墨片层堆积厚度  $L_a$  值和石墨片层平面尺寸  $L_c$  值是随炭化温度的升高先减小后增大,炭化温度为 800℃ 成为其值的转折点。炭化温度从 400℃ 增加到 800℃,  $L_c$  由 0.8034 nm 减小到 0.6182 nm,  $L_a$  由 1.6426 nm 减小到 1.2639 nm; 超过 800℃ 以后,  $L_c$  和  $L_a$  值开始逐渐增加, 1000℃ 时  $L_c$ 、 $L_a$  分别达到 0.6411 nm 和 1.3107 nm。这说明 800℃ 是木材液化物碳纤维较关键的炭化温度, 可以推断炭化温度到 800℃ 之前, 木材液化物原丝碳化物化学结构产生质的变化, 其结构遭到破坏, 从热解而形成大量的芳香结构物质开始逐渐转变成多层堆叠的石墨微晶结构; 800℃ 之后, 形成的石墨烯片层数随炭化温度的升高而增加, 由六角碳网平面层有序生长形成石墨状微晶进一步生长, 碳结构更趋规整、有序, 故表现为  $L_a$  值和  $L_c$  值先减小后增加。

图 6-4 反映的是木材液化物碳纤维在不同炭化温度下的  $L_c/d_{(002)}$  值和石墨化程度  $g$  值。从表 6-2 和图 6-4 可以看出, 随着炭化温度的提高,  $L_c/d_{(002)}$  值先减少后增加, 在炭化温度 700℃ 时达到最小值;  $L_c/d_{(002)}$  值为 1.38~1.65, 即沿每一微晶  $c$  轴方向平均可堆积 1~2 层微晶碎片,  $a$  轴方向含有 3~4 个芳香环, 而且其值的整数部分没有增加。这一方面说明, 随炭化温度的提高, 木材液化物碳纤维中的石墨片层数没有增多; 另一方面表明其所含的石墨微晶尺寸较小, 炭化后不易形成规整的石墨平面结构, 证明了木材液化物碳纤维属于乱层石墨结构的难石墨化炭材料。

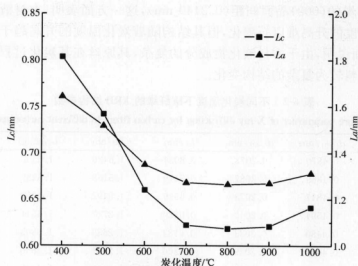


图 6-3 不同炭化温度下碳纤维的  $L_a$ 、 $L_c$  值

fig. 6-3 Variation of  $L_a$  and  $L_c$  ratio with carbonized temperature

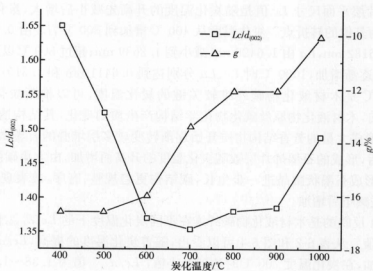


图 6-4 不同炭化温度下碳纤维的  $L_c/d_{(002)}$ 、 $g$

Fig. 6-4 Variation of  $L_c/d_{(002)}$  and  $g$  ratio with carbonized temperature

石墨化程度的大小表示材料结构的完整性。从表 6-2 和图 6-4 可以看出，随着炭化温度的提高，木材液化物碳纤维材料的石墨化程度  $g$  值呈上升趋势。

虽然其石墨化程度  $g$  为负值没有实际意义,但可以表示此类材料远离石墨结构的程度,即  $g$  值越负,材料远离石墨结构的程度越大。木材液化物碳纤维材料  $g$  代数值由小变大,说明随炭化温度的提高,材料的石墨化程度提高,远离石墨结构的倾向降低。

#### 第四节 木材液化物碳纤维的拉曼光谱研究

拉曼光谱是分析碳结构最有效的手段,而且不会对材料产生损坏。具有石墨片层相似结构的炭材料在结构、尺寸等方面的差异,导致其拉曼光谱也不相同。拉曼光谱通过表征所研究炭材料的  $SP^2$  和  $SP^3$  的有序度,来研究炭材料结构的变化过程。研究发现,具有类石墨结构的炭材料一般有两个很强的拉曼特征峰,分别在  $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $G$  峰)及  $1360\text{ cm}^{-1}$  ( $D$  峰)附近。 $G$  峰被认为是完整性很好的单晶石墨的  $E_{2g}$  对称振动产生,可以用来表征石墨结构中  $SP^2$  杂化键结构的完整程度。而  $D$  峰则由  $A_{1g}$  呼吸模振动产生的,它属于六角环中所有  $C$  原子同时进行的振动,这种模式的振动只存在于六边芳香形环状碳结构中,在单晶石墨中是不存在的,只有在无序态时才会产生,即  $D$  峰是由石墨微晶中石墨片层的边缘碳和热解不完全的无序四面体网络  $SP^2$  杂化态  $C$  原子引起的,属乱层非石墨化结构。二者的振动模式如图 6-5 所示。

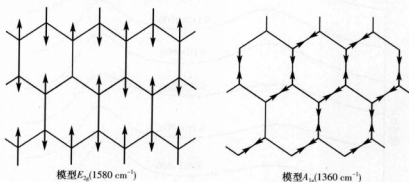


图 6-5 炭材料拉曼光谱中  $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) 和  $1360\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) 的振动模式

Fig. 6-5  $E_{2g}$  and  $A_{1g}$  vibrational modes corresponding to  $1580\text{ cm}^{-1}$  and  $1360\text{ cm}^{-1}$  of Raman spectra carbon materials

对于石墨化程度低的碳石墨材料, $D$  峰是因为其取向度低、石墨微晶不完整、结构缺陷多、边缘不饱和  $C$  原子数目多而引起的。 $D$  峰强度愈强,说明炭化物的石墨微晶数量及处于石墨状微晶边缘的  $C$  原子数量增加,产物的炭化程度

提高。一般用  $I_D/I_G$  来表征炭材料的石墨化程度  $R$ , 即:  $R = I_D/I_G$ , 通过  $R$  的大小来表征材料的完成性或有序度, 且  $R$  值与石墨微晶体尺寸  $L_a$  的倒数成正比, 炭材料的石墨化程度越高, 微晶尺寸越大,  $R$  值越小。

## 一、不同炭化温度木材液化物碳纤维的拉曼光谱分析

图 6-6 是木材液化物原丝和经 500~1100 °C 炭化制备的木材液化物碳纤维在 1200~1700  $\text{cm}^{-1}$  范围的拉曼光谱图。从图 6-6 可以看出, 随着炭化温度的提高, 木材苯酚液化物碳纤维的拉曼光谱发生了明显的变化。碳纤维原丝的拉曼光谱在 1200~1700  $\text{cm}^{-1}$  处未出现任何峰形, 说明其没有类石墨结构。而炭化温度 500 °C 以上的碳纤维都出现了表征无序结构的 D 峰和表征石墨微晶的 G 峰, 而且除样品 WPCF-500 以外, 所有拉曼谱图均具有典型的马鞍状, 并没有出现尖锐的峰形, 属类石墨炭材料的典型谱形。此外, 图谱中没有出现位于 1332  $\text{cm}^{-1}$  附近的表征金刚石晶体的特征谱线, 这说明木材液化物碳纤维为典型的类石墨结构的炭材料。随着炭化温度的提高, D 峰愈明显, 峰值强度愈大, 说明木材液化物碳纤维中的石墨状微晶数量及微晶边缘的 C 原子数量越多, 样品

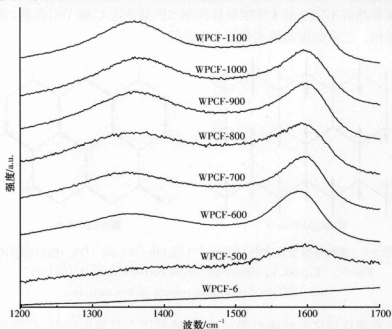


图 6-6 不同炭化温度下碳纤维的拉曼光谱

Fig. 6-6 Raman spectra of carbon fibers under various carbonized temperature

的炭化程度在提高;同时,G峰峰形随炭化温度的提高也变得愈尖,表明样品中石墨微晶结构和尺寸发生了变化,样品的取向度改善,石墨化程度增加,且逐渐向多晶石墨结构转变(涂建华等,2006)。

采用 origin 软件的自动拟合程序木材液化物碳纤维的拉曼光谱进行了 Gauss 曲线拟合,图 6-7 为 WPCF-600 试样的拟合结果,其他试样的 D 峰和 G 峰的拉曼位移、半高宽( $W_{FWHM}$ )、峰高、峰面积的拟合结果见表 6-3。

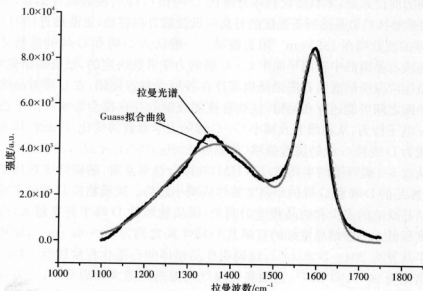


图 6-7 WPCF-600 拉曼光谱 Gauss 拟合曲线

Fig. 6-7 Gauss curve fitting of Raman spectra of carbon fibers prepared at 600 °C

表 6-3 拟合后的碳纤维拉曼光谱参数

Tab. 6-3 Variation of raman spectra of carbon fibers after Gauss curve fitting

温度/°C	D 峰				G 峰			
	$I_D$	FWHM	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	峰高/a. u.	$I_G$	FWHM	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	峰高/a. u.
600	75	288	1367	4235	25	87	1594	7603
700	73	302	1364	1456	27	88	1595	1771
800	70	265	1359	1262	30	103	1595	1295
900	67	234	1359	1109	33	100	1594	1246
1000	67	234	1359	1107	32	99	1594	1245
1100	65	204	1359	1598	35	90	1596	1939

从表 6-3 结果可以看出,随着炭化温度的提高,碳纤维的 D 峰衍射强度逐渐

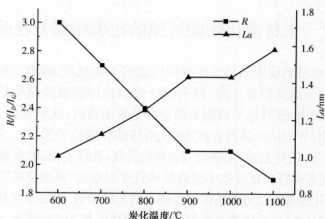
减小,同时 G 峰衍射强度逐渐增大。从 D 峰和 G 峰的强度数值上来看,炭化温度的提高使样品中无序碳在总含碳量中的比例下降,而石墨碳在总含碳量中的比例上升。当炭化温度从 600 °C 上升到 1100 °C 时,样品中的无序碳含量由 75% 下降为 65%,而石墨碳含量由 25% 上升为 35%。也就是说样品中的  $sp^3$  C 原子的含量下降的同时  $sp^2$  C 原子的含量在增加。这说明木材液化物碳纤维随着炭化温度的提高,其向石墨化转化的程度在逐渐增加。同时,从 D 峰和 G 峰出现的波位来看,木材液化物碳纤维的 D 峰和 G 峰的波数都有偏移,其中 D 峰的波数整体趋势是随制备温度的升高向低波数方向移动,逐渐接近  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,而 G 峰的波数则在  $1595\text{ cm}^{-1}$  附近波动。一般认为 D 峰和 G 峰的波数是由石墨微晶或石墨微晶中碳网平面中 C—C 键的力学常数决定的,已有的研究表明,低温炭化阶段所形成的石墨微晶边缘存在各种含氧官能团,在石墨微晶的单层碳网平面之间可能还存在醚键,这些官能团或键的存在都会影响碳网平面中的离域  $\pi$  电子行为,从而增大或减小 C—C 键的力学常数的变化,因此在拉曼光谱上体现为 D 线和 G 线的波数偏移(黄彪等, 2006a; Reich *et al.*, 2004)。

从表 6-3 碳纤维的半高宽(FWHM)的拟合结果来看,随碳纤维炭化温度的升高,样品的 D 峰和 G 峰的半高宽整体成减小趋势。碳质物质 D 线的半高宽反映了结晶缺陷的多少和结晶程度的高低,碳质物质的 D 峰半高宽越大,说明结晶程度越低。一般结晶性好的石墨其 D 峰半高宽约为  $40\sim60\text{ cm}^{-1}$ ,而样品的 D 峰半高宽为  $204\sim302\text{ cm}^{-1}$ ,这说明样品整体的石墨化程度较低。样品的 G 峰半高宽为  $90\sim103\text{ cm}^{-1}$ ,且随炭化温度的提高先增大而后变小,一方面表明制备温度的升高使样品的半高宽越接近于单晶石墨的半高宽,即说明制备温度的升高有利于样品有序度的提高,则碳纤维样品的石墨化程度越高;另一方面由于木材液化产物成分的复杂性,导致 G 峰半高宽出现先宽后窄的现象。

图 6-8 是根据 Matthews 公式和 Tuinstra-Koenig 公式计算出的不同炭化温度下木材液化物碳纤维样品的石墨微晶尺寸  $L_a$  和 R 值。从图中可以看出,随着炭化温度的提高,碳纤维样品的 R 值逐渐减小,石墨微晶尺寸  $L_a$  逐渐增大。R 值的主要降幅出现在炭化温度从 600 °C 增加到 900 °C 以及从 1000 °C 增加到 1100 °C 这两个阶段,同时在这两个阶段,石墨微晶尺寸  $L_a$  也相应表现出大的增长较快。这说明木材液化物碳纤维样品在这两个阶段其类石墨结构发生了较大的转变,同时也说明这两个阶段是样品炭化的关键过程,其对样品的结晶缺陷、结晶程度、类石墨结构和力学性能至关重要。

总体来讲,通过拉曼光谱分析可以看出木材液化物碳纤维样品内部结构随炭化温度的升高逐渐从碳的二维碳层结构转变为具有六角平面网分子有序排列的石墨微晶结构。



图 6-8 不同炭化温度下碳纤维 R 和  $L_a$  值的变化Fig. 6-8 Variation of R and  $L_a$  ratio with carbonized temperature

## 二、不同苯酚/木材值碳纤维的拉曼光谱分析

影响石墨化程度的主要因素是原料的种类和处理条件。原料的变化不但决定了石墨化程度的难易,而且也可能影响形成的炭材料的结构和性能。

表 6-4 是由不同苯酚/木材值液化物制备的碳纤维的拉曼光谱结构参数。从图中可以看出,液化物原料中的配比的不同,对其制备的碳纤维拉曼参数几乎没有影响,也就是说在相同的工艺条件下,不同的苯酚/木材值液化物制备的碳纤维其结构基本相同。苯酚/木材值为 4、5、6 三种样品的 D 峰和 G 峰的衍射峰强度、拉曼位移、半高宽基本几乎没有变化,三种样品的  $I_D/I_G$  值相同,即 R 值相同,说明虽然液化原料中苯酚/木材值不同,但其制备的碳纤维石墨化程度相当。这可能是由于炭化达到一定温度值后,碳纤维基本都已转变为类石墨结构,其原料中苯酚/木材值比对其微结构的影响已经不起作用。

表 6-4 不同苯酚/木材值碳纤维的拉曼光谱参数

Tab. 6-4 Raman spectra of carbon fibers derived from various phenol/wood ratio

苯酚/木材值	D 峰			G 峰			$I_D/I_G$
	$I_D$	FWHM	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	$I_G$	FWHM	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	
4	67	238	1360	32	97	1595	2.1
5	67	243	1366	31	94	1592	2.1
6	67	234	1359	32	99	1594	2.1

## 第五节 木材液化物碳纤维的比表面积及孔隙分布

碳纤维是由石墨状微晶和无序碳所构成的多相物质,随着试样测量长度的增加,碳纤维拉伸强度明显下降,说明碳纤维的拉伸强度是结构缺陷的敏感参量。在炭化过程中,碳纤维不可避免的会产生表面横向、纵向裂纹及内部孔洞等缺陷,根据韦氏(Weibull)最弱连接理论,制约碳纤维拉伸强度的主要因素之一是最大孔的尺寸,研究发现,随热处理温度的升高,孔增大;孔隙率愈低,拉伸强度愈高,因此可用来解释炭化过程中最高拉伸强度对应的“峰值温度”(贺福,2004)。由于碳纤维的孔隙对其材料的结构与性能有重要的影响,因而研究其比表面积、微观孔结构、孔隙分布、比孔容等具有重要意义(刘成伦等,2006;梁薇,2006)。

### 一、炭化温度对碳纤维比表面积的影响

表 6-5 是用氮气吸附法测定的不同炭化温度下碳纤维的比表面积。从表中可以看出,随着炭化温度的提高,碳纤维的比表面积、BET(Brunauer-Emmett-Teller)表面积、微孔面积呈增大趋势,而 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)吸附和解吸孔累积表面积逐渐下降。炭化温度从 600 ℃增加到 1000 ℃,试样的比表面积、BET 表面积、微孔面积分别从 509.22 m<sup>2</sup>/g、494.09 m<sup>2</sup>/g、285.52 m<sup>2</sup>/g 增加到 733.79 m<sup>2</sup>/g、703.72 m<sup>2</sup>/g、531.80 m<sup>2</sup>/g,而 BJH 吸附和解吸孔累积表面积分别从 53.34 m<sup>2</sup>/g、47.55 m<sup>2</sup>/g 下降到 25.68 m<sup>2</sup>/g、25.57 m<sup>2</sup>/g,说明由于炭化温度的提高,木材液化物碳纤维发生热分解的能力增强,非 C 原子的逸出量增加,纤维横向收缩率增大,直径变小,导致其具有较高的比表面和较发达的孔隙结构。碳纤维的 BET 表面积、微孔面积在 600~800 ℃的增加较为明显,表明 600~800 ℃是木材液化物碳纤维炭化的关键温度区间。

表 6-5 氮气吸附法测定的碳纤维比表面积

Tab. 6-5 Specific surface areas calculated from adsorption isotherms of nitrogen

温度/℃	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )				
	比表面积	BET 表面积	微孔面积	BJH 吸附孔 累积表面积	BJH 解吸孔 累积表面积
600	509.22	494.09	285.52	53.34	47.55
700	679.53	653.56	460.00	38.22	39.12
800	666.36	639.33	486.34	25.70	25.92
900	735.67	707.95	535.09	27.46	27.19
1000	733.79	703.72	531.80	25.68	25.57

## 二、炭化温度对碳纤维孔隙分布的影响

表 6-6 是用氮气吸附法测定的不同炭化温度下碳纤维的比孔容积及孔隙半径。从表中可以看出,随炭化温度的提高,碳纤维的总孔容积和微孔容积都逐渐增大,BJH 吸附与解吸孔容积以及孔隙半径却逐渐减小。炭化温度从 600 °C 增加到 1000 °C,碳纤维的总孔容积、微孔容积分别从 0.243 cm<sup>3</sup>/g、0.1288 cm<sup>3</sup>/g 增加到 0.3299 cm<sup>3</sup>/g、0.2422 cm<sup>3</sup>/g,BJH 吸附和解吸孔容积分别从 0.0397 cm<sup>3</sup>/g、0.0329 cm<sup>3</sup>/g 下降到 0.0155 cm<sup>3</sup>/g、0.015 cm<sup>3</sup>/g,平均孔隙半径、BJH 孔隙半径分别从 1.9673 nm、2.8705 nm 减小到 1.8754 nm、2.3788 nm,而在总孔容积中微孔容积的百分率随着炭化温度的增加而增加(图 6-9),其中 800 °C 以前增加明显,800 °C 以后比较平缓。这表明炭化温度在 800 °C 以前,碳纤维生成了较多的孔隙结构,且主要以微孔结构为主;800 °C 后的碳纤维不仅微孔发达,而且由于纤维内微晶在温度的热力作用下导致部分微孔扩大。碳纤维的孔隙结构在 600~800 °C 时都发生了明显的变化,表明 600~800 °C 是木材液化物碳纤维内部结构发生变化的关键温度区间。

表 6-6 氮气吸附法测定的碳纤维比孔容积及孔隙半径  
Tab. 6-6 Pore volumes and average pore radius calculated from  
adsorption isotherms of nitrogen

温度/°C	比孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )				孔隙半径/nm	
	总孔容	微孔容	BJH 吸附孔容	BJH 解吸孔容	平均孔隙半径	BJH 孔隙半径
600	0.2430	0.1228	0.0397	0.0329	1.9673	2.8705
700	0.3113	0.2071	0.0257	0.0255	1.9051	2.6474
800	0.3016	0.2215	0.0160	0.0161	1.8871	2.4839
900	0.3319	0.2425	0.0169	0.0166	1.8753	2.4579
1000	0.3299	0.2422	0.0155	0.0150	1.8754	2.3788

图 6-10 为不同温度下碳纤维对液氮的吸附解吸等温线。从图中可以看出,随着炭化温度的提高,碳纤维的吸附等温线从具有清晰平稳部分的 I-A 型向 I-B 型过渡,其吸附滞后回线从 A 类管状毛细孔回线向 B 类狭缝状毛细孔回线过渡。根据 BDDT 分类方法,1000 °C 炭化后获得的木材液化物碳纤维吸附等温线属于 I 型等温线,只是随着炭化温度的增加,在接近饱和蒸气压时,由于在大孔中发生吸附,等温线发生了上翘,从 I-A 型向 I-B 型过渡(近藤精一等,2006)。等温线的最初部分表示微孔充填,在相对压力较高下平稳阶段的斜率是由于在

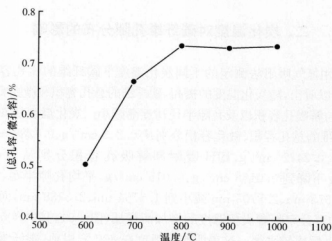


图 6-9 不同炭化温度下碳纤维的总孔容与微孔容的比例

Fig. 6-9 relationship between microporous volume under various carbonized temperature

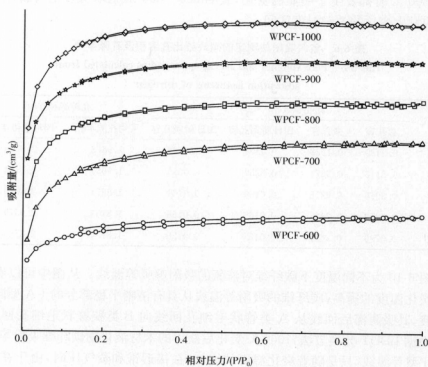


图 6-10 不同炭化温度处理的碳纤维对液氮吸附与解吸等温线

Fig. 6-10 The  $N_2$ -adsorption-desorption isotherm plots for carbon fibers at various temperature

非微孔结构中,即在中孔、大孔内以及外表面上多分子层吸附所致。另外,炭化温度在 600 ℃ 以上碳纤维的吸附解吸曲线表现出了滞后回线,按照德·博尔的吸附滞后回线分类法,A 类吸附回线反映的一种典型的孔结构是两端都开放的管状毛细孔;B 类吸附等温线所反映的一种典型孔结构是具有平行壁的狭缝状毛细孔,在平行壁间形成的毛细孔中间,在达到饱和蒸气压之前不能形成弯月界面,所以,在临近饱和蒸气压处才产生吸附分支的陡然上升;然而,在脱附分支上,当相对压力达到与板间宽度相应的弯月界面的有效半径时,便发生解凝,具有此种毛细孔的材料就产生 B 类回线(严继民等,1979;黄彪等,2006)。因此可以认为随炭化温度的提高,木材液化物碳纤维的孔隙逐渐从管状毛细孔向狭缝状毛细孔过渡,这可能是由于微孔的扩大造成的。

### 三、原料对碳纤维比表面积及孔径的影响

表 6-7 是氮气吸附法测定的不同苯酚/木材值液化物制备的碳纤维比表面积、比孔容积及孔隙半径情况。从表中可以看出,液化原料中苯酚/木材值对其制备的碳纤维的比表面积、比孔容积及孔隙半径的影响不大。从前面的分析可知,600~800 ℃ 是木材液化物碳纤维内部孔隙结构发生变化的关键温度区间,超过 800 ℃ 以后,碳纤维的比表面积、比孔容积及孔隙半径变化不大,而这三种不同苯酚/木材值的碳纤维都是在 1000 ℃ 制备的,因此原料组分的不同对其比表面积和孔隙结构的影响变化就反映不出来了。

表 6-7 氮气吸附法测定的试样比表面积

Tab. 6-7 Specific surface areas calculated from adsorption isotherms of nitrogen

苯酚/木材值	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )		比孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )		平均孔隙半径/(nm)
	比表面积	微孔面积	总孔容	微孔容	
4	722.10	519.00	0.3262	0.2365	1.8833
5	758.52	534.45	0.3455	0.2425	1.8982
6	733.79	531.80	0.3299	0.2422	1.8754

## 主要参考文献

- 但卫华,周文常,曾睿. 2006. 胶原-壳聚糖共混纺丝液的制备. 中国皮革, 35(9): 37~39
- 邓靖平. 2004. 不同纤度黏胶基碳纤维原丝的工艺及结构性能研究. 高科技纤维与应用, 29(2): 21~24
- 董纪震,孙桐,古大治. 1984. 合成纤维生产工艺学(上). 北京:纺织工业出版社
- 董纪震,孙桐,古大治. 1984. 合成纤维生产工艺学(下). 北京:纺织工业出版社
- 董雪梅,管欣,王延相. 2003. 聚丙烯腈碳纤维及其原丝纺丝工艺的新发展. 莱阳农学院学报, 20(1): 32~35
- 杜淑凤. 2000. 煤制酚醛树脂的结构特征. 洁净煤技术, 6(1): 25~27
- 杜瑛,齐卫艳,苗霞. 2004. 毛竹的主要化学成分分析及热解. 化工学报, 55(12): 2099~2102
- 房宽峻,蔡玉青,戴瑾瑾等. 1984. 电化学氧化后碳纤维微结构的研究. 纺织学报, 19(2): 71~73
- 高忠民,徐跃,黄科科. 2005. 炭化条件对碳纤维纳米微孔分形维数的影响. 吉林大学学报, 43(1): 91~94
- 顾春菊,马敬红,李兰. 2005. 傅里叶变换红外光谱法定量分析氧化纤维素中的羧基含量. 分析仪器, 3: 39~41
- 顾继友. 1999. 胶粘剂与涂料. 北京:中国林业出版社
- 顾伟,潘鼎. 1996. 黏胶基碳纤维. 新型炭材料, 11(3): 9~12
- 郭昕昕,刘永琪,匡乃航等. 1999. 拉挤用酚醛树脂固化过程的研究. 纤维复合材料, 4: 39~42
- 韩风,黄永秋,潘鼎. 2001. 电化学氧化表面处理提高黏胶基碳纤维的界面粘结性能. 合成纤维工业, 4: 25~28
- 韩曙鹏,徐棵华,曹维宇等. 2005. X射线衍射法研究聚丙烯腈原丝的晶态结构. 北京化工大学学报, 32(2): 63~67
- 和红莉,来侃,松生胜等. 2006. 大豆蛋白复合纤维热学性能研究. 西安工程科技学院学报, 20(2): 143~147
- 贺福,王茂章. 1995. 碳纤维及其复合材料. 北京:科学出版社
- 贺福,王润娥,赵建国. 1998. 我国碳纤维工业的现状及其展望. 高科技纤维与应用, 23(6): 1~7
- 贺福,王润娥,赵建国. 1999. 黏胶碳纤维. 化工新型材料, 27(1): 3~10
- 贺福. 2004. 碳纤维及其应用技术. 北京:化学工业出版社
- 侯爱玲,陈惠芳. 2005. PAN原丝性能对比及对碳纤维性能的影响研究. 化工新型材料, 33(7): 4~6
- 胡扬,陈惠芳,潘鼎. 2004. 细旦黏胶基碳纤维及原丝结构的研究. 宇航材料工艺, 34(2): 41~44
- 胡云楚,周培疆. 1995. 木材热分解动力学研究. 林产化学与工业, 15(4): 45~49
- 华东纺织工学院化纤教研组. 1981. 化学纤维成形过程中的物理化学基础. 北京:纺织工业出版社
- 黄彪,陈学榕,江茂生等. 2006a. 不同炭化条件下炭化物的结构与性能表征. 光谱学与光谱分析, 26(3): 455~459
- 黄彪,陈学榕,江茂生. 2006b. 炭化温度对炭化物微观结构影响的研究. 林产化学与工业, 26(1): 70~74
- 黄彪,高尚愚. 2005. 木材炭化机理的研究. 林产化学与工业, 25(增刊): 95~98
- 黄发荣,焦杨声. 2003. 酚醛树脂及其应用. 北京:化学工业出版社
- 黄强,黄永秋,郑成斐等. 2002. 电化学表面处理对黏胶基碳纤维热稳定性的影响. 东华大学学报(自然科学版), 28(6): 118~121
- 江茂生,黄彪,陈学榕等. 2005. 木材炭化机理的 FT-IR 光谱分析研究. 林产化学与工业, 25(2): 16~20
- 蒋剑春,沈兆邦. 2003. 生物质热解动力学研究. 林产化学与工业, 23(4): 1~6

## 主要参考文献

- 揭淑俊,张求慧,赵广杰. 2005. 木材溶剂液化技术及其在制备高分子材料中的应用. 林产化工通讯, 39(6): 43~49
- 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 2006. 吸附科学. 北京: 化学工业出版社
- 黎小平,张小平,王红伟. 2005. 碳纤维的发展及其应用现状. 高科技纤维与应用, 30(5): 24~40
- 李坚. 2003. 木材波谱学. 北京: 科学出版社
- 李丽娅,黄启忠,张红波. 2000. 聚丙烯腈(PAN)基预氧丝的炭化工艺研究. 炭素, 2: 1~5
- 李明伟,王成扬. 1998. 中间相沥青基条碳纤维的制备与性能. 材料研究学报, 5: 535~538
- 李文翠,郭树才,朱玉东. 2000. 间甲酚甲醛气凝胶炭化工艺的研究. 炭素技术, 1: 9~11
- 李新莲,温月芳,杨永岗. 2004. 影响黏胶基碳纤维收率和性能的因素研究. 高科技纤维与应用, 29(2): 32~38
- 李亚滨,寇士军. 2005. 聚乳酸/聚乙醇酸复合纤维的性能探讨. 合成纤维工业, 28(1): 20~22
- 梁薇. 2006. 微孔材料 BET 比表面积计算中相对压力应用范围的研究. 工业催化, 14(11): 66~70
- 廖若谷,史铁钧,周玉波等. 2006. 酚醛基电纺纤维的制备和分散形态研究. 高分子学报, 2: 345~349
- 林云周,杨瑞铭,陈武勇. 2006. 胶原蛋白/聚乙烯醇共混纺丝原液的流变性能. 皮革科学与工程, 16(2): 8~13
- 刘成伦,李乐,徐龙君. 2006. 姜渣的孔隙结构特征及吸附性能研究. 天然产物研究与开发, 18: 609~612
- 刘春玲,郭全贵,史景利等. 2004. 酚醛纤维在热处理过程中微结构的变化. 新型炭材料, 19(2): 124~128
- 刘春玲,郭全贵,史景利等. 2005. 用固化反应法制备酚醛纤维. 材料研究学报, 19(1): 28~34
- 刘春玲,郭全贵,史景利等. 2006. 酚醛纤维交联程度对碳纤维结构和性能的影响. 材料研究学报, 20(3): 245~249
- 卢涌泉,邓振华. 1989. 实用红外光谱解析. 北京: 电子工业出版社
- 马海燕,张浩,刘兆峰. 2006. 聚苯硫醚纤维的纺丝与改性. 纺织导报, 4: 77~80
- 马恒怡,黄玉东,张志谦等. 2003. <sup>60</sup>Co γ 辐射接枝对黏胶基碳纤维的表面改性. 材料科学与工艺, 6: 172~175
- 马向军,张裕卿. 2005. 提高聚丙烯腈基碳纤维原丝质量的研究进展. 合成纤维, 34(11): 28~33
- 马晓军,赵广杰,马尔妮. 2006. 木材中的纳米形纤维及碳素纤维材料的制备. 纤维素科学与技术, 14(3): 47~51
- 马晓军,赵广杰. 2006. 木材苯酚碳纤维材料的研究. 林产工业, 33(3): 13~14
- 马晓军,赵广杰. 2006. 木材人造丝碳纤维的研究现状. 木材工业, 20(6): 1~4
- 马晓军,赵广杰. 2007. 纺丝液合成因素对木材液化物碳纤维原丝性能的影响. 复合材料学报, 24(5): 119~124
- 马晓军,赵广杰. 2007. 木材苯酚液化产物制备碳纤维的初步探讨. 林产化学与工业, 27(2): 29~32
- 马晓军,赵广杰. 2007. 木材苯酚液化物纳米纤维的制备工艺研究. 西北林学院学报, 22(5): 155~158
- 马晓军,赵广杰. 2008. 木材液化物碳纤维原丝的力学性能. 北京林业大学, 30(2): 133~137
- 马晓军,赵广杰. 2008. 新型生物质碳材料的研究进展. 林业科学, 44(3): 147~151
- 马晓军. 2005. 静电纺丝制纳米纤维的研究. 天津化工, 19(5): 16~18
- 马运志. 2006. 沥青基碳纤维的发展和运用. 山东纺织经济, 133(3): 74~76
- 孟志芬,胡学超. 2004. 纺丝速度对 Lyocell 纤维结构的影响. 河南师范大学学报, 32(4): 74~77
- 木质新素材编写组. 1992. 木质新素材. 日本: 技报堂
- 彭顺金,邵惠丽,胡学超. 2002b. 新型碳纤维用原丝-高强高模 Lyocell 纤维纺丝工艺研究. 合成纤维工业, 25(6): 21~24

- 彭顺金,沈弋弋,章潭莉等. 2002a. Lyocell 纤维原丝的性能对碳纤维强度的关联分析. 高科技纤维与应用, 27(1):35~38
- 彭顺金,张松洁,邵惠丽等. 2003. 纺丝工艺对高相对分子质量 Lyocell 纤维素纤维性能的影响. 东华大学学报,29(2):83~87
- 彭顺金. 2004. 高性能 Lyocell 纤维及其用于碳纤维原丝的研究. 东华大学博士学位论文.
- 曲健健,但卫华,曾睿等. 2006. 胶原-聚乙烯醇共混溶液的可纺性研究. 皮革科学与工程,16(2):14~17
- 邵千钧,彭锦星,徐群芳等. 2006. 竹质材料热解失重行为及其动力学研究. 太阳能学报,(27)7: 671~676
- 沈德言. 1982. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京:科学出版社
- 沈曾民. 2003. 新型碳材料. 北京:化学工业出版社
- 宋怀河,刘朗,张碧江. 1999. 均四甲苯基中间相沥青纤维不熔化行为的研究. 新型炭材料,1:6~8
- 孙金峰,王文胜,王忠等. 2002. 测定较大 K 数碳纤维拉伸强度样品的制备. 高科技纤维与应用,27(2): 29~31
- 谭惠平,陈建山,姜艺等. 2005. 熔融纺丝制备聚碳硅烷有机先驱体纤维. 化工新型材料,33(9):33~35
- 涂建华,张利波,彭金辉等. 2005a. 酚醛树脂基玻璃炭结构的显微激光喇曼光谱研究. 高分子材料科学与工程,21(6):205~208
- 涂建华,张利波,彭金辉等. 2005b. 酚醛树脂基玻璃炭制备机理及结构的研究进展. 炭素技术,24(6): 22~29
- 涂建华,张利波,彭金辉等. 2006. 木质陶瓷的 X 射线衍射和喇曼光谱研究. 无机材料学报,21(4): 986~992
- 汪树军,刘庆国. 2000. 酚醛树脂炭化产物作为锂离子电池碳电极材料. 北京科技大学学报,22(6): 529~532
- 汪树军. 2001. 有机高分子树脂炭化过程中结构基团的变化. 石油大学学报,25(3):45~48
- 王继刚,郭全贵,刘朗等. 2000. 白炭黑、BC 改性酚醛树脂热解过程的红外分析. 材料科学与工程,71(3): 73~76
- 王茂章,贺福. 1984. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京:科学出版社
- 王启芬,王成国. 2006. 聚丙烯腈原丝的结构表征. 纤维复合材料,23(1):29~32
- 王艳芝,张旺玺,朱波等. 2002. 用灰色关联方法分析碳纤维原丝性能的影响因素. 合成技术与应用,17(3):1~4
- 王依民,杨序纲,陈惠芳. 1996. 黏胶基碳纤维原丝结构对碳纤维性能的影响. 中国纺织大学学报,22(6): 32~37
- 吴长路. 2002. 木质基碳纤维. 玻璃钢/复合材料,6:34~35
- 吴法宇,杜金红,刘辰光等. 2004. 螺旋碳纤维的微观结构与储能特性. 新型炭材料,19(2):81~85
- 吴刚. 2002. 材料结构表征及应用. 北京:化学工业出版社
- 谢涛,湛凡更,詹杯宇. 2004. 木材液化及其在分子材料中的应用. 纤维素科学与技术,12(2):47~53
- 徐强,吴丝竹,徐梁华等. 2004. 聚丙烯腈原丝取向结构和力学性能研究. 合成纤维工业,27(5):4~6
- 许登堡,吴叙健. 2000. 聚丙烯腈基碳纤维原丝. 广西化纤通讯,1:19~25
- 严继民,张启元. 1979. 吸附与凝聚-固体的表面与孔. 北京:科学出版社
- 杨庆,沈新元,郑志清等. 2005. 聚丙烯腈与壳聚糖纺丝原液的流变性能研究. 金山油化纤,24(4):15~20
- 杨庆,沈新元,郑志清等. 2006. 醋酸纤维素/壳聚糖纺丝原液的流变性能研究. 纤维素科学与技术,14(2): 27~34



- 余权英. 1996. 化学改性转化木材为热塑性和热固性材料. 化学进展, 8(4): 331~339
- 郁铭芳. 2001. 聚丙烯腈基碳纤维原丝的工艺研究. 金山油化纤, 2: 1~4
- 张慧慧, 郭利伟, 邵惠丽等. 2004. 炭黑填充 Lyocell 纤维的制备及其用于碳纤维原丝的研究初探. 新型炭材料, 19(3): 172~178
- 张慧慧, 沈弋弋, 邵惠丽等. 2003. 碳纤维用 Lyocell 原丝的纤维素分子量及其分布. 上海纺织科技, 31(6): 10~12
- 张慧茹, 童明伟, 邵惠丽等. 2005. 以高半纤维素浆粕为原料的 Lyocell 产品得率及可纺性. 合成纤维, 34(4): 8~11
- 张家杰. 2005. 国内外碳纤维生产现状及发展趋势. 化工技术经济, 23(4): 12~15
- 张丽娜, 张天骄. 2006. 熔融纺丝法制备聚酰胺碳纤维. 合成纤维工业, 29(4): 11~12
- 张求慧, 赵广杰, 陈金鹏. 2004. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响. 北京林业大学学报, 26(5): 66~70
- 张求慧, 赵广杰. 2003. 木材的苯酚及多羟基醇液化. 北京林业大学学报, 25(6): 71~76
- 张求慧. 2005. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化. 北京林业大学博士论文
- 张旺玺, 孙春峰, 王成国. 2003. 用 DSC 研究选择聚丙烯腈原丝的共聚单体. 高科技纤维与应用, 28(2): 44~47
- 张衍, 王井岗, 刘育建. 2003. 红外光谱法对苯基苯酚改性酚醛树脂的研究. 玻璃钢复合材料, 173(6): 27~29
- 章颂云, 宋怀河, 郑妙生等. 2004. 酚醛树脂热解炭的制备及其电化学行为的研究. 北京化工大学学报, 31(1): 34~38
- 赵稼祥. 2001. 国外碳纤维及其复合材料开发应用动向. 工程塑料应用, 29(1): 46~48
- 赵稼祥. 2003. 碳纤维在美国国防军工上的应用. 高科技纤维与应用, 28(1): 6~9
- 郑爽. 2000. 酚醛纤维纺线原液的合成研究. 青岛大学学报, 15(2): 33~34
- 周德风, 郝健, 马越等. 2005a. 稻壳制备锂离子电池炭负极材料. 长春工业大学学报(自然科学版), 26(2): 87~91
- 周德风, 谢海明, 赵艳玲等. 2005b. 酚醛树脂热解炭材料的石墨化程度及其电化学性能. 功能材料, 36(1): 83~85
- 周新华, 齐庆杰, 郝宇等. 2005. 不同条件下玉米秸秆热解规律实验研究. 能源工程, 6: 31~33
- 白石信夫. 1986. 木材のプラスチック化. 木材学会, 32(10): 755~762
- Alma M H, Yoshioka M, Yao Y *et al.* 1995a. Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials. Mokuzai Gakkaishi, 41(8): 741~748
- Alma M K, Yoshioka M, Yao Y *et al.* 1995b. preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid as catalyst. Wood science and technology, 30: 39~47
- Asakura R., Morita M., Maruyama K *et al.* 2004. preparation of fibrous activated carbons from wood fiber. J Materials Science, 39(1): 201~206
- Blumberg H, Hillermeier K, Scholten E *et al.* 2000. carbon fiber status and development, chemical fibers international, 50: 157~160
- Byrne C E, Nagle D C. 1997. Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon, 35(2): 259~266
- Capart R, Khezami L, Burnham A K. 2004. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a mi-

- crogranular cellulose, *Thermochimica Acta*, (417); 79~89
- Castiglioni C, Mapelli C, Negri F *et al.* 2001. *Journal of Chemical Physics*, 114(2): 963~974
- Celzard A, Treusch O, Mareche J F *et al.* 2005. Electrical and elastic properties of new monolithic wood-based carbon materials, *Journal of materials science*, 40; 63~70
- Chanzy H, Paillet M. 1990. spinning of cellulose from *N*-methylmorpholine-*N*-oxide in presence of additives, *Polymer*, 30; 400~406
- Cicero J A, Dorgan J R, Garrett J *et al.* 2002. Effects of molecular architecture on two-step melt-spun poly(lactic acid) fibers, *J Appl. Polym Sci.*, 86(11); 2839~2846
- Della Rocca P A, Cerrella E G, Bonelli P R *et al.* 1999. Pyrolysis of hardwoods residues, on kinetics and chars characterization, *Biomass and Bioenergy*, 16; 79~88
- Fujimoto H. 2003. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and stacking structures, *Carbon*, 41; 1585~1592
- Garrett J *et al.* 2000. Effects of molecular architecture on two-step melt-spun poly(lactic acid) fibers, *J Appl Polym Sci*, 86(11); 2839~2846
- Hirose T, Fan T X, Okabe T *et al.* 2001. Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics impregnated with liquefied wood, *Journal of materials science*, 36; 4145~4149
- Kadla J F, Kubo S, Venditti RA *et al.* 2002. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon*, 40(15); 2913~2920
- Kazakov M E, Volkova N S, Bunareva Z S. 1992. Fibrous carbon materials based on hydrocellulose fibers, *Fiber chemistry*, 23(4); 241
- Kercher A K, Nagle D C. 2003. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis, *Carbon*, 41; 15~27
- Kovalevski V V, Buseck P R, Cowley J M. 2001. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study, *Carbon*, 39; 243~256
- Kubo S, Kadla J F. 2005. Lignin-based carbon fibers: effect of synthetic polymer blending on fiber properties, *Journal of polymers and the environment*, 13(2); 97~105
- Kubo S, Uraki Y, Sano Y *et al.* 1998. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping, *Carbon*, 36; 1119~1124
- Lausebic Z, Marinkovic S. 1986. Mechanical properties and chemistry of carbonization of phenol formaldehyde resin, *Carbon*, 24(5); 575~580
- Lerdkanchanaporn S, Dollimore D, Alexander K S. 1998. A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the presence of other pharmaceutical excipients, *Thermochimica Acta*, (324); 25~32
- Li X H, Meng Y Z, Wang S J *et al.* 2004. Completely biodegradable composites of poly(propylene carbonate) and short lignocellulose fiber *hilegardia populifolia*, *Journal of polymer science*, 24; 666~675
- Lin L, Yoshioka M, Yao Y *et al.* 1995. physical properties of moldings from liquefied wood resins, *J Applied polymer science*, 55; 1563~1571
- Liu C L, Guo Q G, Shi J L *et al.* 2005. A study on crosslinking of phenolic fibers, *Materials Chemistry and Physics*, 90(23); 315~321
- Liu Q F, Lv Chunxiang, Yang Y G *et al.* 2005. Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by ther-

- mogravimetry-mass spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, 733, 193~202
- Liu R G, Shen Y Y, Shao H L *et al.* 2001. Analysis of lyocell fibers formation as a melt-spinning process. *cellulose*, 8, 13~21
- Liu X D, Ruland W. 1993. X-ray studies on the structure of polyacrylonitrile fibers. *Macromolecules*, 26, 3030~3036
- Loubinoux D, Chaunis S. 1989. An experimental approach to spinning new cellulose fibers with n-methyl-morpholine-n-oxide as a solvent. *Text. Res J.*, 59(9):501~505
- Mangun C L, Daley M A, Braatz R D *et al.* 1998. Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *carbon*, 36(1):123~131
- Masatoshi shioya, Takashi ojima, Junya Yamashita. 2001. activation energy of structural development for phenol formaldehyde resin-based carbon fibers. *carbon*, 39:1869~1878
- Mezghani K, Spruiell J E. 1998. High speed melt spinning of poly(L-lactic acid) filaments. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 36(7): 1005
- Morita M, Yamawaki Y, Shigematsu M *et al.* 1990. Preparation and properties of a cyanoethylated wood latex. *MOKuai Gakkaishi*, 36(8):659~664
- Naizhen C, Hans D, Florence S *et al.* 2002. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood. *carbon*, 40:471~479
- Northolt M G, boerstael H, maatman H *et al.* 2001. The structure and properties of cellulose fibers spun from an anisotropic phosphoric acid solution. *Polymer*, 42:8249~8264
- Okabe k, Yao T, Shiraishi N *et al.* 2005. Preparation of thin carbon fibers from waste wood-derived phenolic resin. *Journal of materials science*, 40:3847~3848
- Ozaki J, Ohizumi W, Oya A. 2000. A TG-MS study of poly(vinyl butyral)/phenol-formaldehyde resin blend fiber. *Carbon*, 38:1499~1524
- Paris O, Zollfrank C, Zickler G A. 2005. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—A microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, 43:53~66
- Pauline J, Linda M F, Audrey S C *et al.* 1997. *Tetrahedron*, 53(40):13915
- Peng S, Shao H, Hu X. 2003. Lyocell fibers as the precursor of carbon fibers. *J Appl Polym Sci*, 90(7): 1941~1947
- Pu S, Shiraishi N. 1993. Liquefaction of wood without a catalyst I-Time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios. *MOKuai Gakkaishi*, 39(4):446~452
- Reich S, Thomsen C. 2004. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions; Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2271~2288
- Reich S, Thomsen C. 2004. *Philosophical Transactions; Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362:2271~2288
- Schalanch W A, Bacon R. US3716362, 1973
- Schmack G, Jehnichen D, Tandler B *et al.* 2001. Biodegradable fibers spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion. *J Biotechnology*, 86(2):151
- Schmack G, Tandler B, Optiz G *et al.* 2004. High-speed meltspinning of various grades of polylactides. *J Appl Polym Sci*, 91(2):800
- Schmack G, Tandler B, Vogel R *et al.* 1999. Biodegradable fibers of poly(L-lactide) produced by high-speed

- melt spinning and spin drawing. J Appl Polym Sci, 73(14):2785~2797
- Sudo K, Shimizu K. 1992. New carbon fiber from lignin. J Applied Polymer Science, 42(1):127~134
- Takasaki M, Kikutani T. 2003. Structure development of polylactides with various D-lactide contents in the high-speed melt spinning process. J Macromolecular Sci, Part B: Phys, 42(1):57
- Takashi Hirose, Binyuan Zhao, Toshihiro Okabe *et al.* 2002. Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics made from carbonized bamboo fiber and liquefied wood. Journal of materials science, 37:3453~3458
- Tsujimoto N. 1984. In Preprints for 14<sup>th</sup> Symposium on Chemical Processing of Wood. Kyoto, 17
- Tsujimoto N. 1985. Study on wood-phenol resin fiber. 1985 International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, 19~20
- Varada A, Babu G. 2004. Tensile properties of epoxy coated natural fabric hilegardia populifolia. Journal of reinforced plastics and composites, 23(2):217~219
- Varshavskii V. 1994. Basic Characteristic of structure formation in fabrication of carbon fibers from different raw material. Fiber chemistry, 26(2):79~84
- Varshavskii v. Ya. 1994. Basic characteristic of structure formation in fabrication of carbon fibers from different raw material. Fiber chemistry, 26(2):79~84
- Watt W. 1966. High-strength, high-modulus carbon fibers. Engineer, 221(5757):815~816
- Wu Q, Pan D. 2002. an new cellose based carbon fiber from a lyocell precursor. Textile Res J, 72(5):405~410
- Yoshida C, Okabe K, Yao T *et al.* 2005. Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol formaldehyde resin. Journal of materials science, 40:335~339